

**Zur Frage des
magnetokatalytischen Effektes**

Anton Kaiser



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilian-Universität

München



vorgelegt

von

Anton Kaiser

aus

Augsburg

Mai 1958

Berichterstatter: Prof. Dr. G. -M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 2.6. NOV. 1958

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G. -M. Schwab,

möchte ich für die Anleitung und die wertvollen und freundlichen Hinweise
zu dieser Arbeit herzlich danken.

	Seite
Einleitung und Problemstellung	1
Durchführung der Versuche	4
1. Katalysatoren	4
2. Substrat	4
3. Versuchsanordnung für die Knallgasreaktion und die Reduktion von Stickoxydul	5
a) Apparatur	5
b) Messmethode	6
4. Eichung der Feldstärke des Elektromagneten	6
5. Versuchsanordnung für die Parawasserstoffumwandlung	7
a) Apparatur	7
b) Herstellung von p-Wasserstoff	8
c) Messmethode	9
V Versuchsergebnisse	11
1. Knallgasreaktion	11
2. N_2O-H_2 -Reaktion	12
3. Parawasserstoffumwandlung	13
a) Messung bei konstanter Temperatur und variiertem Magnetfeld	14
b) Messung mit steigender und fallender Temperatur	14
Besprechung der Ergebnisse	17
Zusammenfassung	20
Literaturverzeichnis	21

Einleitung und Problemstellung

HEDVALL und Mitarbeiter (1) fanden im Rahmen ihrer Arbeiten über Umwandlung und Katalyse einen Zusammenhang zwischen magnetischem Zustand und Aktivität eines Katalysators, einen magnetochemischen oder magnetokatalytischen Effekt; beim Passieren des magnetischen Umwandlungspunktes (Curie-Temperatur) treten Anomalien der katalytischen Aktivität ferromagnetischer Katalysatoren auf. Durch den Einfluss der magnetischen Umwandlung zeigt sich eine erhöhte katalytische Wirksamkeit in der Umgebung des Curie-Intervalles. (Von SCHWAB (2) als Hedvall-Effekt I. Art bezeichnet.) Weiterhin soll sich nach HEDVALL (3) die Aktivierungsenergie im paramagnetischen Gebiet ändern (Hedvall-Effekt II. Art).

Während nun HEDVALL einen direkten Zusammenhang zwischen Aktivität und magnetischem Zustand durch Veränderung der Elektronenzustände beim Durchschreiten der Curie-Temperatur für gegeben hält, besteht noch die Ansicht (4), dass der geänderte katalytische Effekt nicht direkt durch die Änderung des ferromagnetischen Zustandes verursacht wird, sondern durch Gitterstörungen, die damit zusammenhängen.

Ebenfalls über einen magnetokatalytischen Effekt berichten SCHWAB u. GOETZELER (5, 6). Sie fanden einen deutlichen Effekt I. Art und erklären ihn mit der Anomalie der thermischen Ausdehnung im Curie-Gebiet und den damit auftretenden inneren Spannungen. Eine Änderung der Aktivierungsenergie (Effekt II. Art) wurde nicht gefunden. Dies deutet darauf hin, dass der magnetische Zustand selbst keine direkte Einwirkung auf die katalytische Aktivität ausübt.

Kompliziert werden die bisherigen Ergebnisse durch eine Arbeit von VIETH (7). Bei der Parawasserstoffumwandlung an Nickel zeigte sich ein Effekt II. Art. Während aber die Aktivierungsenergien bei HEDVALL im paramagnetischen Gebiet grösser waren als im ferromagnetischen, werden sie hier kleiner. Ein magnetokatalytischer Effekt I. Art konnte nicht festgestellt werden.

Zusammenfassend ergeben sich bei diesen Arbeiten drei wesentlich voneinander verschiedene Ergebnisse:

- a) HEDVALL: Anomalie im Curie-Gebiet (Effekt I. Art); Vergrößerung der Aktivierungsenergie im paramagnetischen Gebiet (Effekt II. Art).
- b) SCHWAB: Deutlicher Effekt I. Art; kein Effekt II. Art.
- c) VIETH: Kein Effekt I. Art; Verkleinerung der Aktivierungsenergie beim Überschreiten der Curie-Temperatur.

Erstmalig über einen „äusseren magnetokatalytischen Effekt“ berichten JUSTI u. VIETH (8). Um den von HEDVALL (3) als nur wahrscheinlich bezeichneten

unmittelbaren Zusammenhang zwischen Aktivität und magnetischem Zustand zu sichern, haben sie den Einfluss äusserer Magnetfelder auf die katalytische Wirksamkeit des ferromagnetischen Zustandes untersucht und eine deutliche Erhöhung, ja Vervielfachung der Umwandlungsgeschwindigkeit $p\text{-H}_2 \rightarrow o\text{-H}_2$ in Ni-Kapillaren durch nur mässig starke äussere Felder (einige 100 bis 1000 Oe) gefunden. Schon das magnetische Erdfeld von etwa 0.2 Oe soll einen durchaus merklichen Einfluss ausüben. Als weiterer Beweis für den direkten Zusammenhang zwischen magnetischem Zustand und Aktivität wird eine ausgesprochen magnetokatalytische Remanenz angesehen. Die Abb. 1 und 2 zeigen die von JUSTI u. VIETH gefundene Abhängigkeit des Umsatzes von der magnetischen Feldstärke, wobei mit R der Remanenzpunkt bezeichnet ist. Den gleichen Kurvenverlauf brachte ein Vergleichsversuch an einem Ni-Fe-Pulverkatalysator. An Ni-Fe-Legierungen verliefen die Versuche ergebnislos.

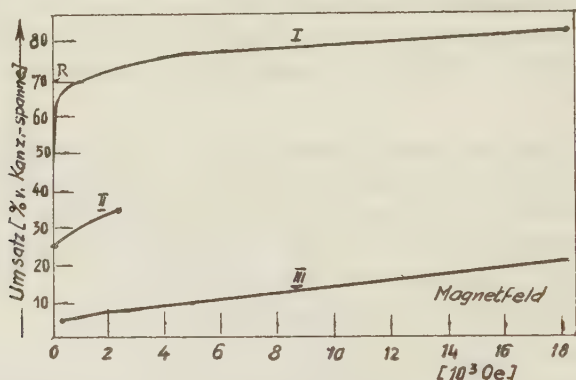


Abb. 1 Umsatz der $p\text{-}o\text{-H}_2$ -Konversion in Ni-Kapillaren bei konstanter Temperatur $t = 72.8^\circ\text{C}$ und $30\text{ cm}^2/\text{min}$ Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom angelegten äusseren Magnetfeld H_∞ [kOe].

Für eigentliche chemische Reaktionen in gasförmiger und flüssiger Phase (N_2O -Zerfall, NH_3 -Zerfall, Äthylenhydrierung in Ni-Kapillaren; Hydrierung von Allylalkohol und Aceton an Ni-Pulver) erhielten die obengenannten Autoren keine genügend reproduzierbaren Umsatzwerte.

Bemerkenswert erscheint eine Stellungnahme von SELWOOD (9) zu diesem Effekt. Die Erhöhung der $p\text{-H}_2$ -Umwandlungsgeschwindigkeit durch ein äusseres Magnetfeld wird hier als „schwer verständlich“ bezeichnet.

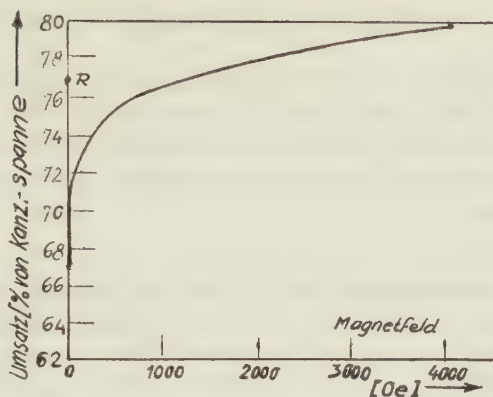


Abb. 2 Umsatz der p-o-H₂-Konversion in Ni-Kapillaren bei konstanter Temperatur $t = -105.2^{\circ}\text{C}$ und $360 \text{ cm}^3/\text{min}$ Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom angelegten äusseren Magnetfeld $H_{\infty} [\text{Oe}]$.

Von SCHWAB u. GOETZELER (5) wurde bei der Ameisensäure-Dehydrierung an Nickel in Feldern bis zu 3000 Oe kein Einfluss auf die Aktivierungsenergie, also kein äusserer Effekt gefunden. In diesem Zusammenhang ist die Arbeit von VIETH (7) interessant. Im Gegensatz zu seinen früheren Ergebnissen mit JUSTI (siehe oben), wo das Ni-Rohr quer zu seiner Achse magnetisiert war, wurde hier der Einfluss longitudinaler Magnetfelder von ca. 190 Oe auf Ni bei der p-Wasserstoffumwandlung untersucht, aber keine Umsatzerhöhung gefunden.

Diese unterschiedlichen Ergebnisse machten es wünschenswert, die aufgezeigten Probleme sowohl an chemischen Reaktionen wie an der p-Wasserstoffumwandlung weiter zu untersuchen.

An den ferromagnetischen Katalysatoren Ni, Ni-Cu und Ni-Cr wurden folgende Gasreaktionen durchgeführt:

- | | |
|------------------------------|---|
| 1. Knallgasreaktion | $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ |
| 2. Reduktion von Stickoxydul | $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ |
| 3. p-Wasserstoffumwandlung | $\text{p-H}_2 \longrightarrow \text{o-H}_2$ |

Bei den Messungen befand sich der Katalysator im Polspalt eines Elektromagneten, so dass mit oder ohne Einfluss eines äusseren Magnetfeldes gemessen werden konnte.

Durchführung der Versuche

Für die Knallgasreaktion und die Reduktion von Stickoxydul wurde im wesentlichen die von SCHWAB u. GOETZELER (6) angegebene, für die p-Wasserstoffumwandlung eine neu entwickelte Apparatur verwendet. Zur Ermittlung des Reaktionsumsatzes wurde die Änderung der Wärmeleitfähigkeit beim Fortschreiten der Reaktion gemessen.

Die Wärmeleitfähigkeitsmethode erwies sich hier durch ihre grosse Empfindlichkeit und grosse Anzeigeschnelligkeit als sehr vorteilhaft. Sie beruht im Prinzip auf der Erscheinung, dass sich der Widerstand eines stromerhitzten Drahtes bei konstanter Heizspannung mit der Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gases ändert. Die zu analysierenden Gase unterscheiden sich in ihren Wärmeleitfähigkeiten stark, so dass eine grosse Genauigkeit bei Anwendung dieser Methode zur Ermittlung des Umsatzes gewährleistet war.

1. Katalysatoren

Die Katalysatoren lagen in Drahtform vor. Es wurden verwendet:

Curie-Temperatur (5)

Ni	348
Ni + 2 Gew. % Cr	244
Ni + 10 Gew. % Cu	242

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten, wurden die Katalysatoren anfangs nach EUCKEN (10) behandelt, d. h. zuerst Oxydation im Luftstrom bei 480° C, anschliessend Reduktion bei 270° C durch Bombenwasserstoff. Vergleichsversuche zeigten aber, dass diese Vorbehandlung der Katalysatoren nicht notwendig war, da die Messungen (Reakt. 1 u. 2) mit einem grossen Überschuss an Wasserstoff (vgl. unten), bzw. nur mit Wasserstoff (Reaktion 3), durchgeführt wurden. Durch diese reduzierende Atmosphäre hatte der Katalysator stets eine metallische Oberfläche.

2. Substrat

Die für die Reaktionen nötigen Gase wurden aus Stahlflaschen entnommen: Elektrolytwasserstoff von 99.9%, Stickoxydul mit einem nach Angaben der Herstellerfirma hohen Reinheitsgrad. Da im N₂O jedoch ein geringer Anteil Sauerstoff vermutet wurde, erschien es zweckmässig, diesen vor Füllung des Gasometers durch Waschen des Gases mit einer etwa 20proz. stark alkalischen K₂S₂O₄-Lösung zu entfernen (11).

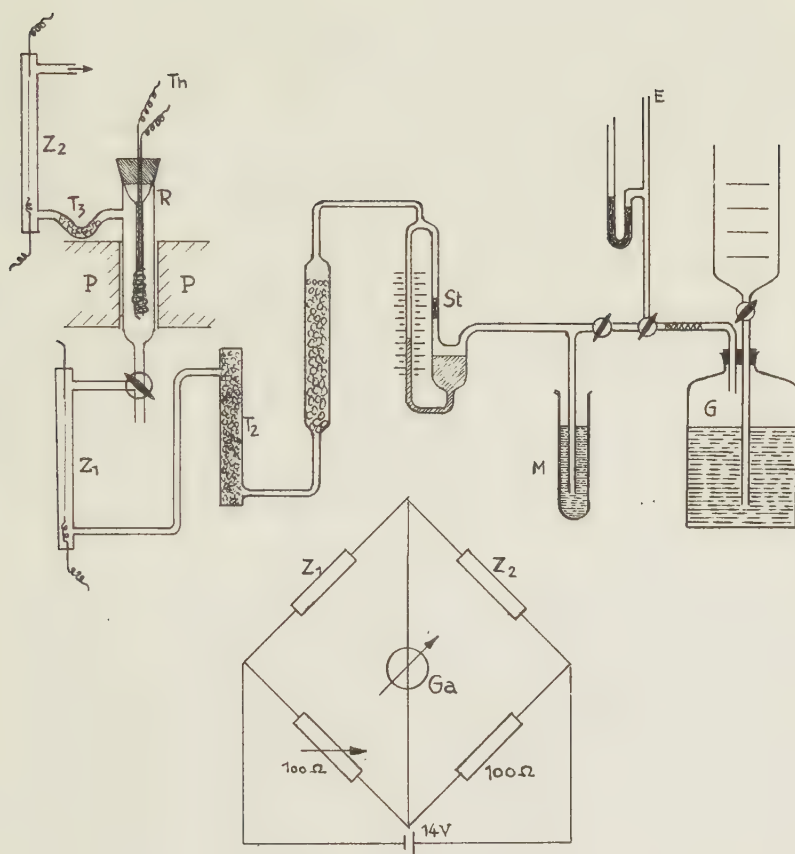
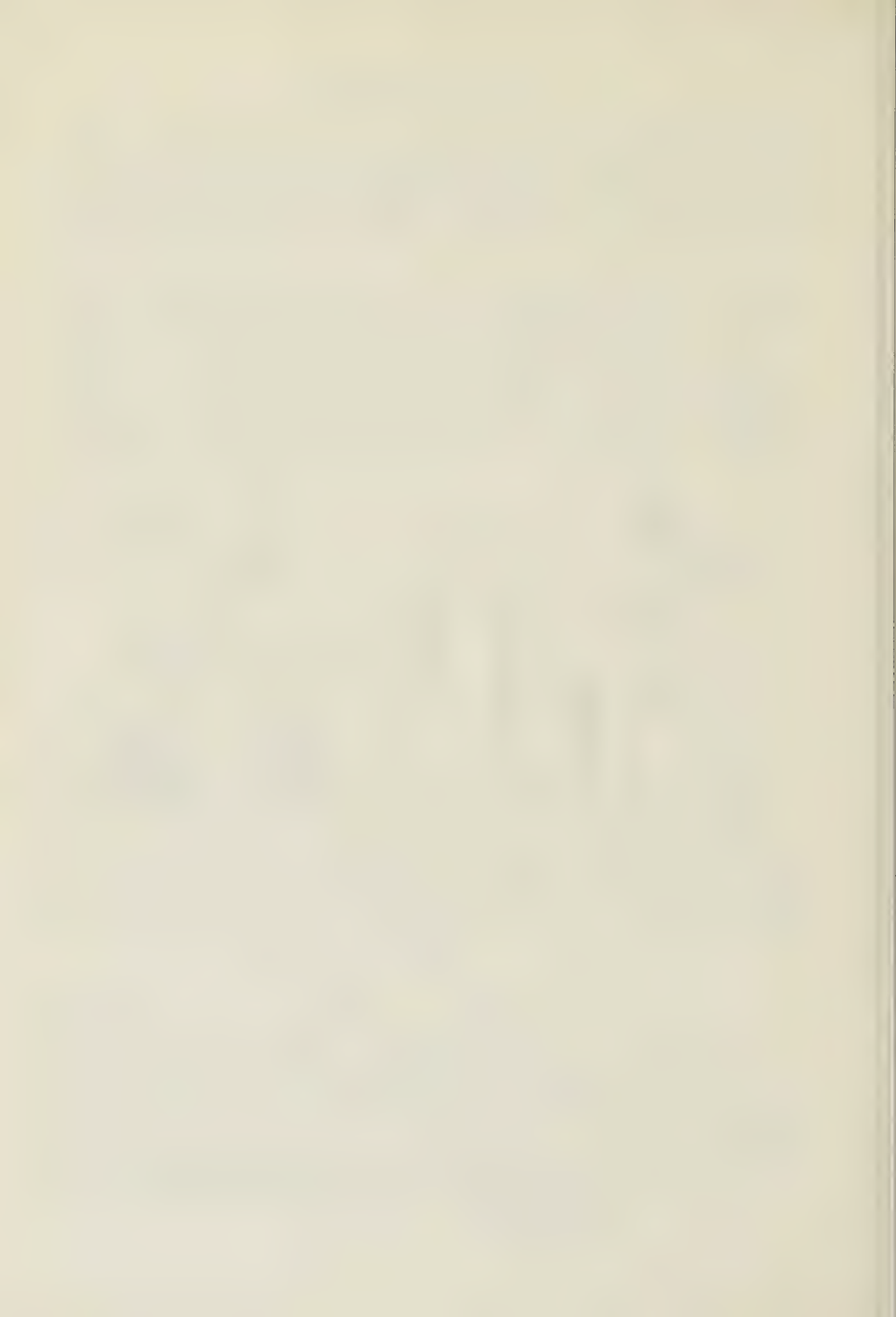


Abb. 3 Apparatur für die Knallgasreaktion und die Reduktion von Stickoxydul



Zu beachten war, dass die Gaszusammensetzung bei den Reaktionen 1 und 2 ausserhalb der Explosionsgrenzen lag. Nach LANDOLT · BÖRNSTEIN ist für H_2 in Luft die untere Grenze 4.1%, die obere Grenze 74.2%; für H_2 in N_2O 5.2% bzw. 76%.

Die Gasmischungen wurden daher aus 80% Wasserstoff und 20% Luft bzw. 20% N_2O hergestellt. Damit war zugleich der schon oben erwähnte erhebliche Überschuss an reduzierendem Gas vorhanden.

3. Versuchsanordnung für die Knallgasreaktion und die Reduktion von Stickoxydul

a) Apparatur

Die Apparatur ist in Abb. 3 dargestellt. Sie enthält folgende Einzelteile: einen Gasometer G mit Zuleitungsrohr Z (Gasometerflüssigkeit 4molare Kochsalzlösung); einen Manostaten M zur Einstellung und Einhaltung einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit; den Strömungsmesser St; zwei Trockenrohre mit $CaCl_2$ (T_1) und P_2O_5 (T_2); zwei Wärmeleitfähigkeitszellen Z_1 und Z_2 ; das Reaktionsgefäss R mit Heizwicklung und dem Thermoelement Th; einen Elektromagneten mit den Polschuhen P; ein Trockenröhrchen T_3 mit $Mg(ClO_4)_2$ zur Adsorption des bei den Reaktionen entstehenden Wassers.

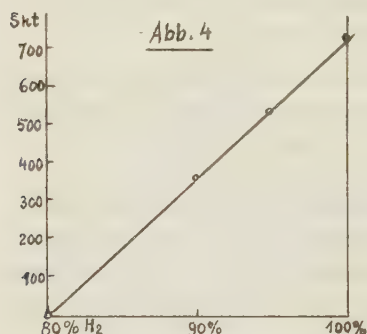
Das Reaktionsgefäss bestand aus Jenaer Glas und wurde zur Heizung mit einer bifilaren Wicklung aus Platin umgeben (12). Über die Heizwicklung wurde ein Glasrohr gebracht und dieses zum Schutz gegen Wärmestrahlung mit einer Aluminiumfolie umhüllt. Mit dieser Heizeinrichtung konnte eine Temperatur von 490°C bis 500°C erreicht werden. Ein Thermoelement aus Ni-CrNi diente zur Temperaturmessung, sein Schutzrohr zur Halterung des Katalysators. Das Reaktionsgefäss wurde in den Polspalt des Elektromagneten gebracht. Eine Erwärmung der Polschuhe konnte durch einen Abstand von 2 mm zum Aluminiummantel verhindert werden.

Die beiden Wärmeleitfähigkeitszellen wurden gleichartig gebaut und waren damit äusseren Einflüssen in gleicher Weise ausgesetzt. In einem Kupferrohr von 20 cm Länge und 10 mm Durchmesser wurde ein Widerstandsdraht aus Platin von 10 cm Länge und 0.03 mm $\varnothing$ mit Hilfe einer Messingfeder in der oberen Hälfte der Zelle der Länge nach gespannt. Die Feder hat die Aufgabe, die gespannte Lage bei Temperaturänderungen zu sichern; denn Lageveränderungen mussten Schwankungen der Messwerte verursachen. Die beiden Platindrähte bildeten je einen Stromzweig einer WHEATSTONE-Brücke. Der durch beide Drähte fliessende Zweigstrom diente gleichzeitig als Heizstrom. Durch die an die Brücke gelegte Spannung von 14 V wurde eine Drahttemperatur von etwa 120°C erreicht. Die Aussenwandtemperatur der Zellen wurde mit Hilfe eines Höppler-Thermostaten auf 20°C $\pm$ 0.02° konstant gehalten. Durch das sehr gute Wärmeleitvermögen von Kupfer war eine rasche Gleichgewichtseinstellung der Temperaturdifferenz zwischen Draht und Temperaturbad gewährleistet.

Die Geschwindigkeit des Gasstromes in der Apparatur wurde auf 20 ccm Gasgemisch pro Minute eingestellt, da hier weder Abkühlung noch Erwärmung des Platindrahtes auftreten soll (13).

b) Messmethode

Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit bzw. der Gaszusammensetzung während der Reaktion wurde als Ausschlag des Brückengalvanometers gemessen. Vor dem Beginn der Reaktion, d.h. bei gleicher Gaszusammensetzung in beiden Wärmeleitfähigkeitszellen, ist die Brücke abgeglichen. Bei Erwärmung des Katalysators beginnt die Reaktion, und die Gaszusammensetzung ändert sich. Nun gehorchen die Wärmeleitfähigkeiten von H_2 -Luft- und H_2 - N_2O -Gemischen über den gesamten Konzentrationsbereich nicht der einfachen Mischungsregel $\lambda = \lambda_1 m_1 + \lambda_2 m_2$ (λ = Leitfähigkeit, m = Molkonzentration). Bei einer Konzentrationsänderung von 20% ist die Zusammensetzung des Gases aber noch eine lineare Funktion der Wärmeleitfähigkeit und diese wiederum ist eine solche des Widerstandes der Zelle (13).



Dass dies erfüllt ist, geht aus einem Vergleichsversuch hervor. Bei einer Gas Mischung von 80% H_2 und 20% Luft wurde die Brücke abgeglichen und die erste Wärmeleitfähigkeitszelle durch einen Stöpselrheostaten ersetzt. Wie die Abb. 4 zeigt, liegen die Galvanometerauslässe für verschiedene Gas Mischungen zwischen 80 und 100% Wasserstoff auf einer Geraden. Der Brückenstrom ist also ein direktes Mass für die Änderung der Gaszusammensetzung während der Reaktion.

4. Eichung der Feldstärke des Elektromagneten

Mit Hilfe des HALL-Effektes konnte in einfacher Weise die Feldstärke H des Magneten gemessen werden. Herr Dr. H. GOETZELER in Firma Siemens, München, stellte dazu freundlicherweise eine HALL-Sonde zur Verfügung.

Der HALL-Effekt gibt Aufschluss über Vorzeichen und Beweglichkeit der am Stromtransport beteiligten Ladungsträger. Fließt der Strom in der x -Richtung und wird in der z -Richtung ein Magnetfeld aufrecht erhalten, so werden die den Strom erzeugenden Ladungsträger in die negative y -Richtung abgelenkt und zwar unabhängig davon, ob es sich um positive oder negative Teilchen handelt. Die der negativen y -Richtung zugekehrte Leiterbegrenzung wird dadurch je nach Vorzeichen der Teilchen positiv oder negativ gegenüber der entgegengesetzten Seite solange aufgeladen, bis das von ihnen erzeugte elektrostatische Gegenfeld die

ablenkende Kraft gerade kompensiert. Dann fließt wieder ein unabgelenkter Strom. Im stationären Zustand ist also die elektrische Feldstärke aus der x-Achse um einen bestimmten Winkel herausgedreht, der für Defektelektronen positiv, für Elektronen negativ ist.

Bei bekannter Charakteristik eines Halbleiters kann nun umgekehrt die Feldstärke H eines Magneten ermittelt werden. Dazu wurde die HALL-Sonde aus InSb (ein III-V-Halbleiter) in den Polspalt gebracht und ein Steuerstrom von 0.1 A hindurchgeschickt. Die auftretende HALL-Spannung lieferte dann die Stärke des Magnetfeldes. Der durch den Magneten fließende Strom ergab nach Eichung des Amperemeters auf die Feldstärke sofort das entsprechende Feld.

Durch Feldstärkemessung im Reaktionsgefäß konnte — auch bei eingeschalteter Heizung — keine Schwächung des Feldes gegenüber dem freien Polspalt beobachtet werden.

5. Versuchsanordnung für die Parawasserstoffumwandlung

a) Apparatur

Es wurde eine Strömungsapparatur entwickelt, deren schematische Darstellung in Abb. 5 gezeigt wird. Von dem Zuleitungsrohr Z aus strömte Bombenwasserstoff, an einem Manostaten M vorbei, in das mit Aktivkohle gefüllte Gefäß A aus Jenaer Glas. Bei 77°K wurde an der Kohle ein H_2 -Gemisch mit etwa 50% p- H_2 erzeugt. Dieses Gasgemisch erreichte über die 1. Wärmeleitfähigkeitszelle Z_1 das Reaktionsgefäß R mit dem Katalysator, passierte die 2. Wärmeleitfähigkeitszelle Z_2 und verließ durch einen Strömungsmesser St die Apparatur. Das Reaktionsgefäß befand sich wiederum im Polspalt eines Elektromagneten. Reaktionsgefäß wie Elektromagnet wurden schon in der Apparatur für die chemischen Reaktionen verwendet.

Als Wärmeleitfähigkeitszellen wurden wiederum Durchflusszellen benutzt. Ihre Konstruktion ergibt sich aus der Abb. 6. Ein Kupferrohr von ca. 30 cm Länge 10 mm Innendurchmesser und 2 mm Wandstärke, mit einer Schliffhülse aus Messing am oberen Ende, bildete das Gehäuse der Zelle, in welches ein Glaseinsatz mit den beiden Stromzuleitungen aus Kupfer eingepaßt war. Ein 10 cm langer Wollastonendraht (Silberdraht von 0.1 mm Durchmesser mit einer 0.01 mm starken Platinseele), der an einem Ende zu einer kleinen Feder aufgewickelt war, wurde an den beiden Platineinschmelzungen durch Anlöten befestigt.

Zum Abätzen des Silbers wurde der Glaseinsatz in etwa 30proz. Salpetersäure, der einige Tropfen Silbernitrat zugesetzt waren, getaucht. Eine Paraffinschicht schützte die Feder und die beiden Lötstellen vor dem Angriff der Säure. In einigen Minuten löste sich das Silber auf und die dünne Platinseele wurde freigelegt.

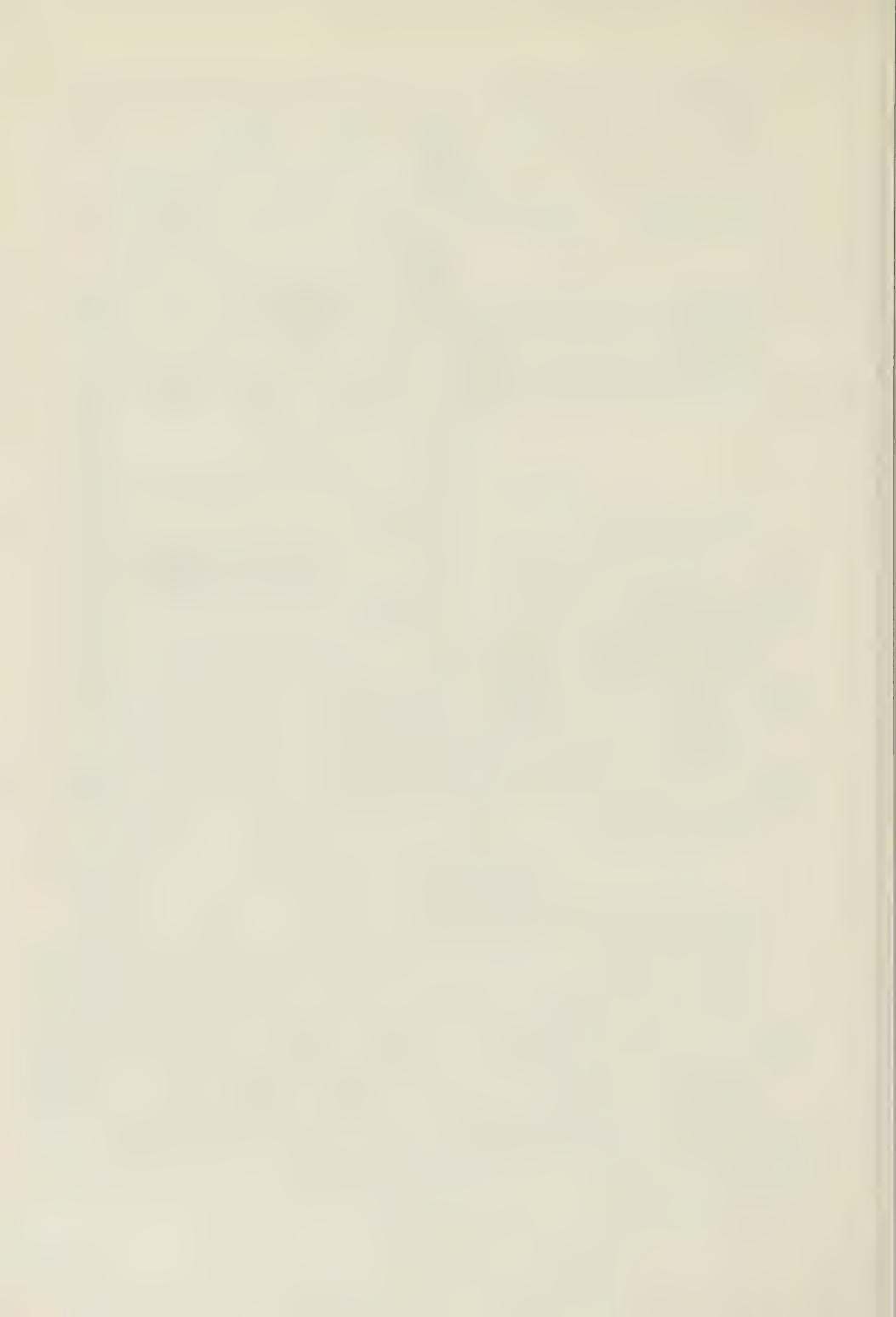
Die auftretenden Verdickungen am Draht konnten durch leichtes Rotieren des Säurebades entfernt werden. Zur Entfernung der Salpetersäure spülte man abschliessend in destilliertem Wasser. Da die Oberflächenspannung des Wassers häufig Anlass zum Zerreißen des Platindrahtes geben soll, wurde sie durch eine 2 bis 3 mm starke Ätherschicht herabgesetzt. Das Paraffin schliesslich konnte durch mehrmaliges Eintauchen in Benzol entfernt werden. — Die Metall-Glas-Schiffe wurden mit Silikonfett gedichtet.

Die beiden Kupfer-Warmerleitfähigkeitszellen waren mit den Glasteilen der Apparatur durch Apiezon-Wachs Q verkittet. Diese Metall-Glas-Verbindung erwies sich hier als sehr geeignet, da trotz der tiefen Temperatur des Kupfers — die Zellen tauchten bei den Messungen in flüssigen Stickstoff — kein Abspringen vom Metall wie bei Picein oder weissem Siegelack zu beobachten war. Die Kittstellen waren vakuumdicht.

b) Herstellung von p-Wasserstoff

Das Gleichgewicht Ortho-Para-Wasserstoff wird mit sinkender Temperatur nach der Seite des p-Wasserstoffs verschoben. Die Einstellung des Gleichgewichts ist normalerweise stark gehemmt, kann aber mit Aktivkohle als Katalysator ausserordentlich beschleunigt werden (BONHOEFFER u. HARTECK (14)). Wird n-Wasserstoff mit der Zusammensetzung von 25% p- und 75% o-Wasserstoff bei 77° K (Temperatur des flüssigen Stickstoffs) an Aktivkohle adsorbiert, so tritt eine Umwandlung in Gleichgewichtswasserstoff von 50% p- und 50% o-Wasserstoff ein. Die katalytische Wirkung der Aktivkohle bei tiefen Temperaturen führt man auf das Vorhandensein paramagnetischer Zentren zurück, die von unabgesättigten Valenzen bestimmter Kohlenstoffatome an der Oberfläche herrühren (Oberflächenparamagnetismus). Durch Adsorption geringer Mengen Sauerstoff bei tiefen Temperaturen kann die katalytische Wirkung der Kohle bei der Umlagerung zu p-Wasserstoff ganz beträchtlich gesteigert werden. Der Sauerstoff wirkt hier wegen seines magnetischen Momentes zusätzlich umwandelnd.

Zur Darstellung von p-Wasserstoff wurde vor jedem Versuch die Kohle im Vakuum bei 240 bis 250° C etwa eine Stunde ausgeheizt, mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und Wasserstoff eingeleitet. Nach Beendigung der Adsorption strömte der an der Kohle umgewandelte Wasserstoff durch die weiteren Teile der Apparatur. Eine Aktivierung der Kohle mit Sauerstoff vor dem Einleiten von Wasserstoff zeigte keine Vergrösserung der katalytischen Wirkung gegenüber der inaktivierten Kohle; beide Male trat sofortige Gleichgewichtseinstellung ein. Es wird vermutet, dass der reinste Elektrolyt-Wasserstoff noch Spuren von Sauerstoff enthielt und dieser, da er doppelt so stark wie Wasserstoff an Kohle adsorbiert wird, zusätzlich umwandelnd wirkte.



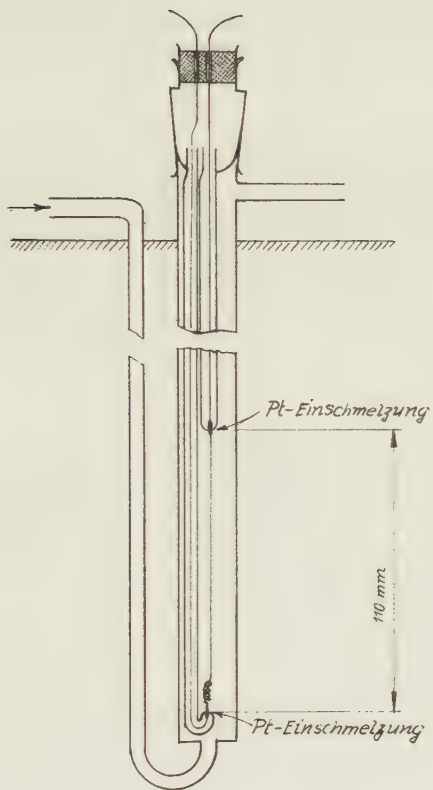
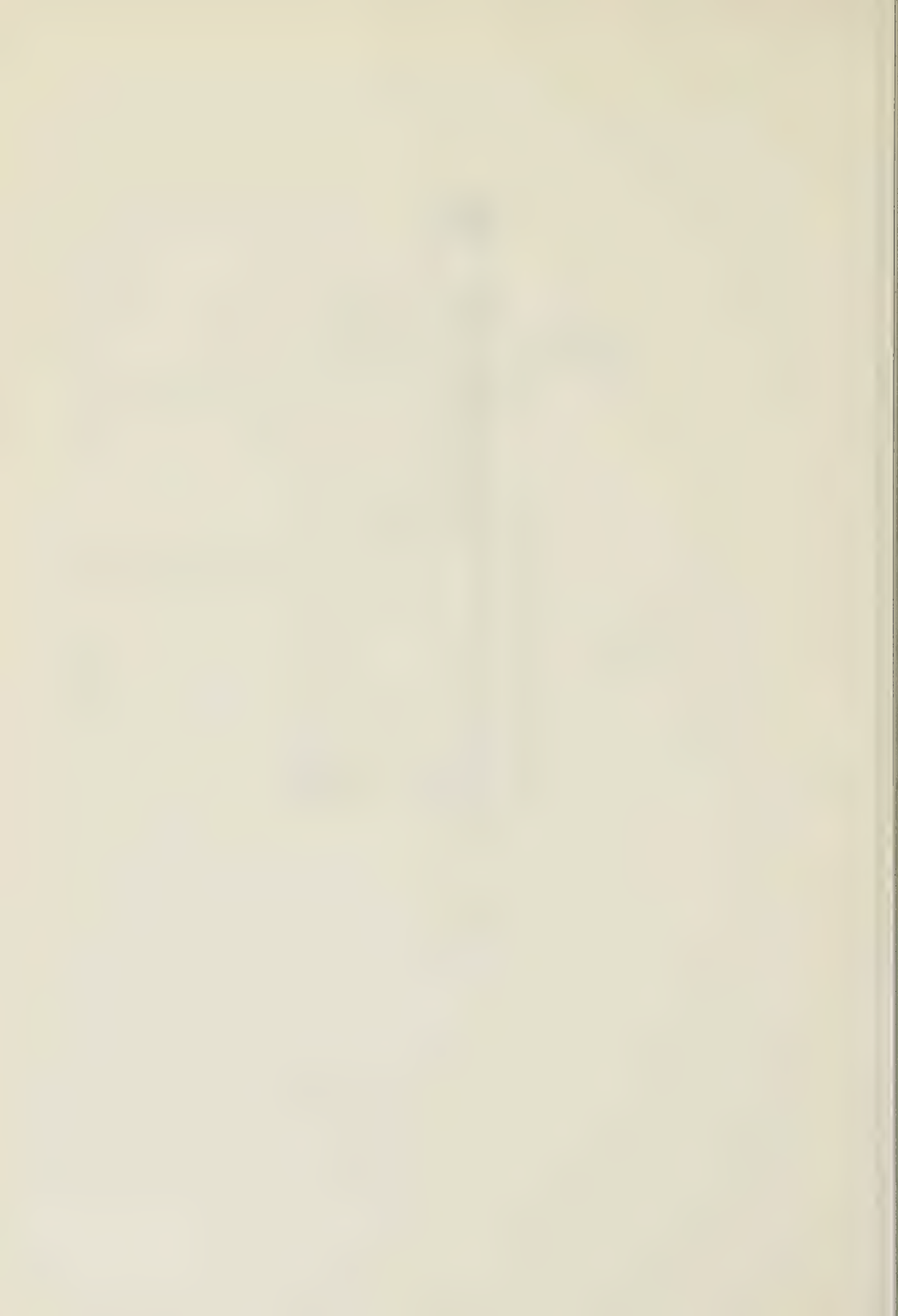


Abb. 6



Da der p-Wasserstoff hier strömend dargestellt wurde, musste der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die o-p-H₂-Umwandlung an der Kohle geprüft werden. Bis zu Geschwindigkeiten von 190 ccm/min (maximaler Strömungsmesserausschlag) konnte keine Änderung der Gleichgewichtseinstellung festgestellt werden; dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur (15, 16).

c) Messmethode

Für die Bestimmung der p-Wasserstoffkonzentration ist der Unterschied in den spezifischen Wärmen der beiden Wasserstoffmodifikationen von grosser Bedeutung. Die komplizierte Bestimmung der spezifischen Wärme lässt sich ersetzen durch die einfache und mit grosser Genauigkeit durchzuführende Messung der Wärmeleitfähigkeit (Methode von BONHOEFFER u. HARTECK (14)). Der Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit und spezifischer Wärme C_v ist gegeben durch die Beziehung

$$\lambda = k\eta C_v.$$

k bedeutet einen für beide Gase etwas verschiedenen Zahlenfaktor und η die innere Reibung. Während k gegeben ist durch

$$k = \frac{2,25 R}{C_v} + 1,$$

gilt für η :

$$\eta_{\text{para}} = \eta_{\text{normal}}.$$

Bildet man das Verhältnis der beiden Wärmeleitfähigkeiten, so erhält man

$$\frac{\lambda_{\text{pH}_2}}{\lambda_{\text{nH}_2}} = \frac{C_{\text{pH}_2} + 4,48}{C_{\text{nH}_2} + 4,48} = \alpha(T)$$

Bei etwa 160°K erreicht α ein Maximum, denn hier ist der Unterschied der spezifischen Wärmen am grössten.

Die Platindrähte der beiden mit flüssigem Stickstoff gekühlten Wärmeleitfähigkeitszellen waren als Zweige einer Wheatstone-Brücke angeordnet und wurden mit einer Spannung von 12 V und 125 mA an der Brücke auf etwa 150°K aufgeheizt; diese Temperatur ergab sich nach LANDOLT-BÖRNSTEIN aus dem Verhältnis R_t/R_0 für Platin. Bei gleicher Gaszusammensetzung in beiden Zellen – also vor Reaktionsbeginn – ist die Brücke abgeglichen. Eine Reaktion, die am Katalysator stattgefunden hat, macht sich in einer gegenüber der 1. Zelle verän-

derden Wärmeleitfähigkeit in Zelle 2 bemerkbar. In Zelle 1 kann sich, bei Einhaltung einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit die Wärmeleitfähigkeit ja nicht ändern. Da der p-Wasserstoff die besser wärmeleitende Modifikation ist, stellt sich am 2. Draht eine umso höhere Überhitzungstemperatur ein, je geringer der Gehalt an p-H₂ ist. Die Temperatur dieses Drahtes drückt sich in seinem Widerstand als Brückenweig aus. Widerstandsmessungen geben dadurch die Möglichkeit, Rückschlüsse auf den Gehalt an p-Wasserstoff zu ziehen. Beträgt die Differenz der Drahtwiderstände in p-H₂ und n-H₂ nicht mehr als 5% des Gesamtwiderstandes, so besteht bis auf etwa 1⁰/₁₀₀ eine lineare Beziehung zwischen Widerstand und p-H₂-Gehalt (17). Als Mass für die Konzentration an p-Wasserstoff diente der Brückenstrom.

Bei den Messungen tauchten die Wärmeleitfähigkeitszellen immer bis zur angegebenen Markierung (siehe Abb. 6) in flüssigen Stickstoff. Es war darauf zu achten, dass der Stickstoffspiegel nicht merklich unter diese Linie absank, da sich sonst Schwankungen in den Widerstandswerten der Platindrähte ergaben. Mit Hilfe eines Korkschwimmers konnte der Stickstoffspiegel immer unter Kontrolle gehalten werden.

Um für einen bestimmten Galvanometeraussschlag die p-Wasserstoffkonzentration bzw. den Umsatz angeben zu können, war eine Eichung des Brückenstromes notwendig. Nach Abgleich der Brücke mit p-H₂, unter Umgehung des Reaktionsgefässes (U in Abb. 5), wurde der aus der 1. Wärmeleitfähigkeitszelle kommende p-H₂ über Platin-Asbest geleitet (Pt in Abb. 5). Durch sofortige Umwandlung in n-H₂ erhielt man einen konstanten Galvanometeraussschlag, der einen 100proz. Umsatz anzeigte. Diese Eichung mit n-H₂ wurde vor Beginn und nach Beendigung jeder Messung durchgeführt. Dabei erwies sich der maximale Galvanometeraussschlag für alle Versuche an der p-H₂-Umwandlung als konstant. Dies bestätigt auch, dass für jeden Versuch an der Aktivkohle die gleiche Anreicherung an p-H₂ eintrat.

Wie schon oben erwähnt, gilt zwischen Widerstand und p-H₂-Gehalt eine strenge lineare Beziehung. Bei den Versuchen vorliegender Arbeit konnten Widerstandsänderungen nicht direkt gemessen werden, sondern der Brückenstrom diente als Mass für den Umsatz. Zunächst wurde, wie auch bei anderen Autoren angegeben, eine Proportionalität zwischen p-H₂-Gehalt und Skalenaussschlag angenommen. Diese Annahme erwies sich als nicht richtig, die Messergebnisse wurden verfälscht.

Zur Eichung wurde, nach Abgleich der Brücke mit p-H₂, die zweite Wärmeleitfähigkeitszelle durch einen Stöpselwiderstand ersetzt und Änderungen dieses Widerstandes gegen die zugehörigen Skalenteile aufgetragen. Wie die Abb. 7 zeigt, gilt eine Linearbeziehung nur bis etwa 40% des maximalen Galvanometer-

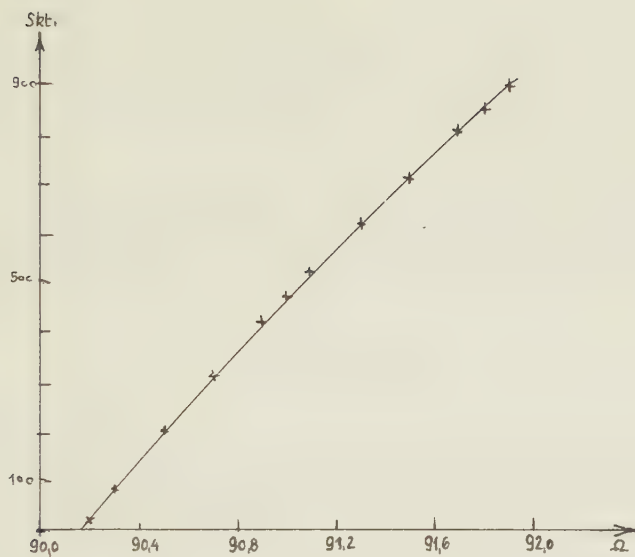


Abb. 7

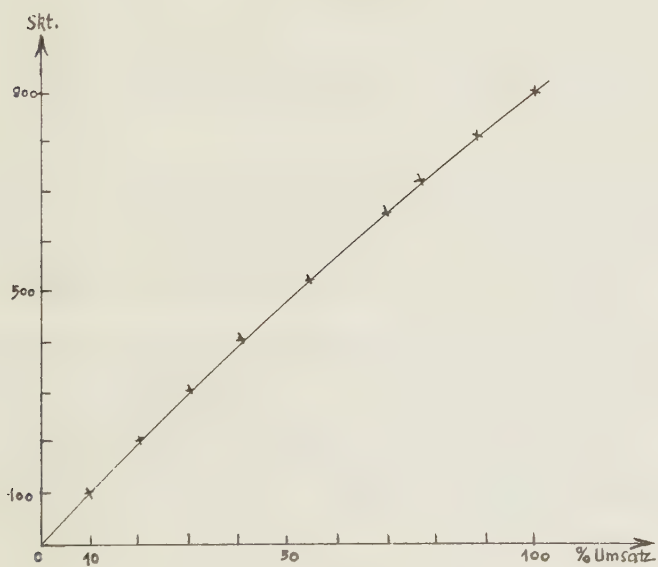


Abb. 8



ausschluges. — Die aus dieser Kurve erhaltene Widerstandsdifferenz zwischen $p\text{-H}_2$ und $n\text{-H}_2$ von 1.75 Ohm ist in guter Übereinstimmung mit einer direkten Widerstandsmessung (1.76 Ohm).

Werden aus der Abb. 7 die Widerstandswerte für 0% und 100% Umsatz entnommen, so lässt sich, wegen der strengen Linearität zwischen Widerstand und Umsatz (17), für jeden Widerstand der entsprechende Umsatz angeben; mit Hilfe von Abb. 7 ergibt sich dann in einfacher Weise die Eichkurve Skalenteile - Umsatz (Abb. 8).

Vor jedem Versuch wurde die Strömungsgeschwindigkeit eingestellt und während der Messung konstant gehalten. Weiterhin war darauf zu achten, dass das mA-Meter (vgl. Abb. 5) stets einen konstanten Ausschlag (125 mA) anzeigte.

Versuchsergebnisse

1. Knallgasreaktion

An den Katalysatoren Ni, Ni-Cu und Ni-Cr wurde zunächst die Reaktion bei konstanter Temperatur und variiertem Magnetfeld untersucht. Bei den ersten Messungen hatten die Katalysatoren die Form einer Spirale. Das Magnetfeld wurde so von aussen an den Katalysator gebracht, dass sich die ganze Spirale in ihm befand. Es lag dann sowohl longitudinale wie transversale Magnetisierung vor. Wie die folgenden Abbildungen zeigen, bleibt der Umsatz über den gesamten Messbereich konstant. Es tritt also kein „äusserer magnetokatalytischer Effekt“ auf.

An Nickel konnte die Reaktion nur unterhalb der Curie-Temperatur gemessen werden, da oberhalb starke Schwankungen im Galvanometerstrom auftraten (siehe unten).

Da JUSTI u. VIETH (8) ihren „äusseren Effekt“ bei Quermagnetisierung gefunden haben, war es naheliegend, auch für unsere Reaktion den Katalysator quer zu magnetisieren. Dazu wurde der Draht auf der Oberfläche des Thermoelement-Schutzrohres der Länge nach auf- und abgeführt. Aber auch hier zeigte sich keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (Abb. 10 bis 15).

Die Messungen mit steigender und fallender Temperatur an den Legierungen Ni-Cu und Ni-Cr sind in den Abb. 16 bis 19 wiedergegeben. Hier wurde der Logarithmus des Brückenstromes i_0 (er ist der Reaktionsgeschwindigkeit proportional) in Abhängigkeit von $1/T$ dargestellt.

Nach ARRHENIUS gilt für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit die Gleichung

$$v = i_0 k = v_0 e^{-q/RT},$$

wobei k der Proportionalitätsfaktor ist;

oder
$$\log i_0 = \log v_0/k - q/2.3 RT.$$

Da die Knallgasreaktion (wie auch die Reduktion von Stickoxydul) nicht nach 0. Ordnung verläuft, kann hier statt der wahren Aktivierungsenergie q_w nur die scheinbare q_s angegeben werden; beide sind aber verbunden durch die Beziehung $q_w = q_s + \lambda$ (18), wobei λ die Adsorptionswärme der reagierenden Stoffe ist.

Es wurde zunächst ohne äusseres Magnetfeld gemessen. Die Kurven der folgenden Abbildungen lassen wiederum die von SCHWAB u. GOETZELER (5, 6) gefundene Anomalie am magnetischen Umwandlungspunkt erkennen (magneto-katalytischer Effekt I. Art). Eine Änderung der Aktivierungsenergie oberhalb der Curie-Temperatur (Effekt II. Art) ist auch hier nicht festzustellen.

Durch einen Blindversuch wurde eine Wandreaktion ausgeschlossen. Ohne Katalysator im Reaktionsgefäss trat keine Änderung des Brückenstromes auf.

Bei den Messungen in Magnetfeldern von 2000 bis 3000 Oe zeigte sich gegenüber der Reaktion ohne Feldeinfluss keine Änderung der Aktivierungsenergie (Abb. 16 bis 19). Es konnte wiederum kein äusserer Effekt gefunden werden. Dies gilt für die Katalysator-Spirale wie für die Quermagnetisierung.

Die Reaktion verläuft mit einer Aktivierungsenergie von 17 kcal/Mol. Dies entspricht auch den Ergebnissen anderer Autoren (6, 19).

An Nickel konnte die Knallgasreaktion mit steigender und fallender Temperatur nicht untersucht werden. Ab 350°C traten starke Schwankungen des Galvanometers auf, der Brückenstrom änderte sich vollkommen unregelmässig in positiver wie in negativer Richtung. Diese Schwankungen blieben bei Vergrösserung wie auch bei Verkleinerung der Strömungsgeschwindigkeit bestehen. Es dürfte bei diesen Temperaturen wohl eine Oberflächenverbrennung eintreten, die schon von anderer Seite festgestellt wurde (20).

2. Die N_2O - H_2 -Reaktion

Die Abb. 20 und 21 zeigen die N_2O -Reduktion an Nickel. Auch hier kann keine Änderung des Umsatzes sowie der Aktivierungsenergie festgestellt werden. Die Reaktion verläuft mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von 17 kcal/Mol, was auch in Übereinstimmung mit der Literatur ist (19). An Ni-Cu und Ni-Cr war eine Messung nicht möglich, da der Reaktionsraum die benötigte Katalysatormenge nicht aufnehmen konnte.

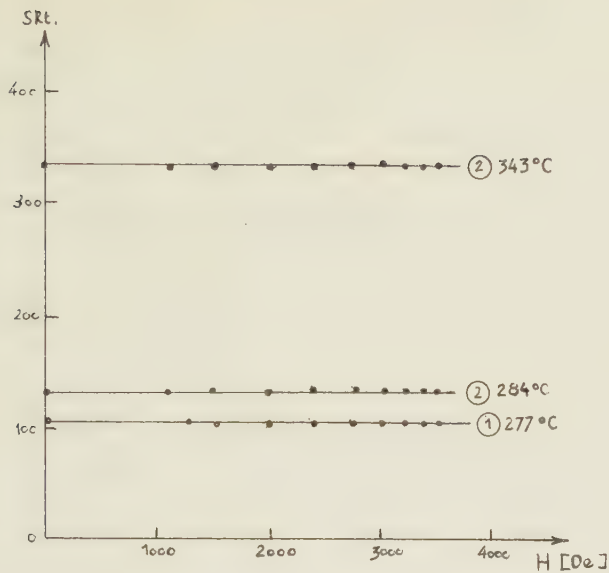


Abb. 10 Knallgasreaktion an Ni
(Katalysator als Spirale)

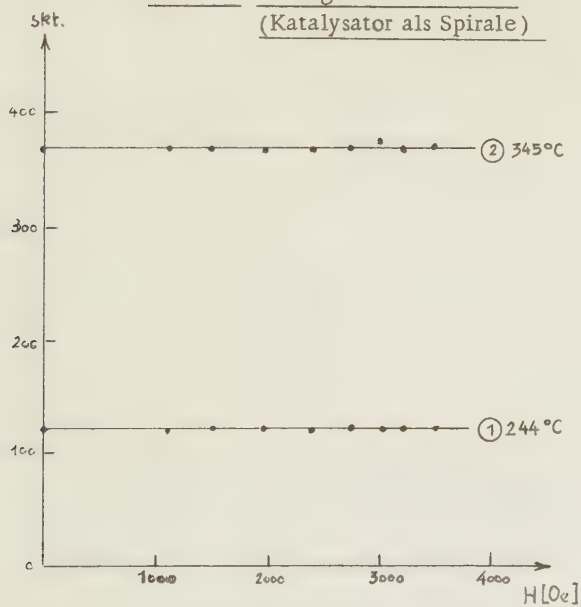
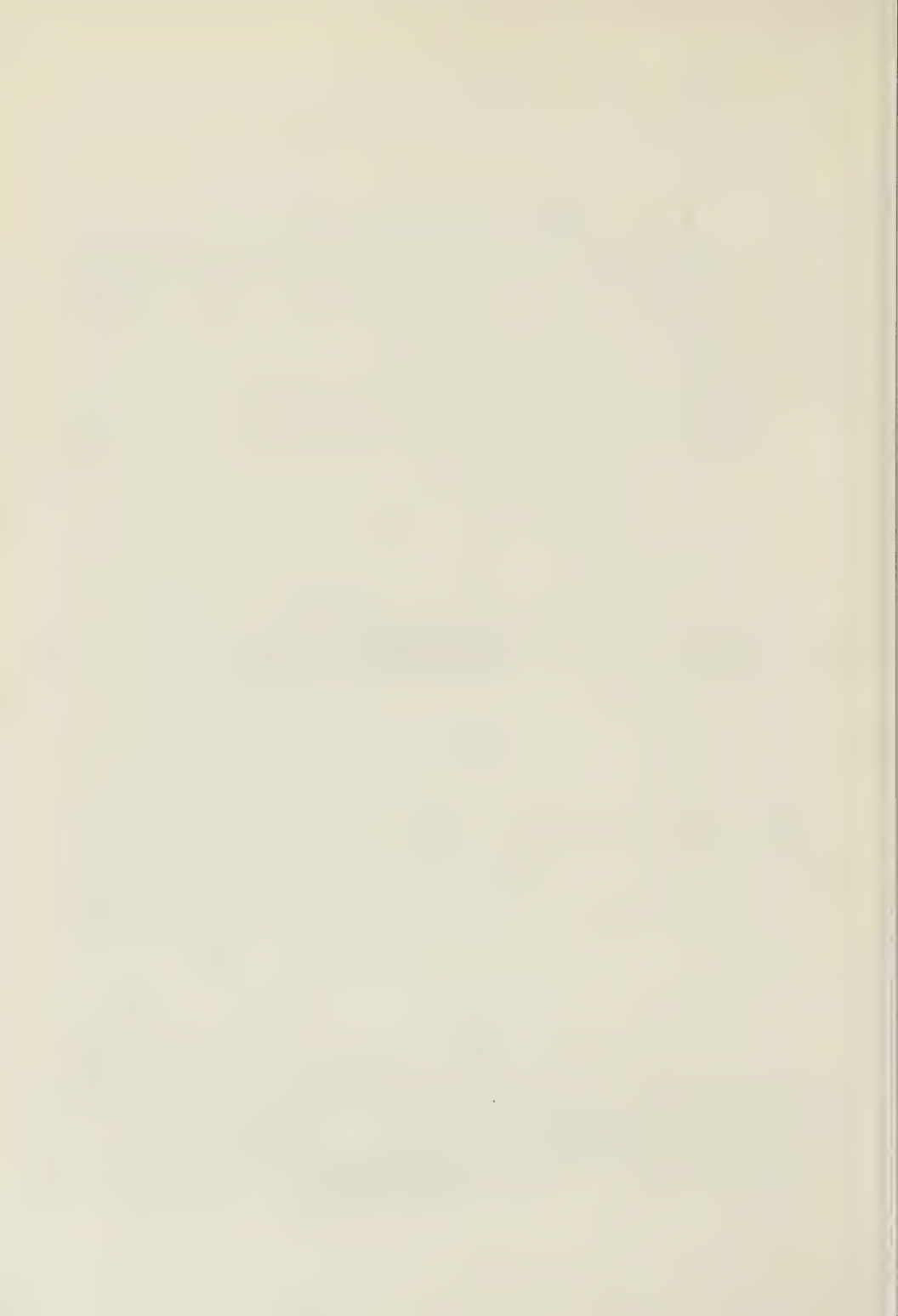


Abb. 11 Knallgasreaktion an Ni
(quermagnetisiert)



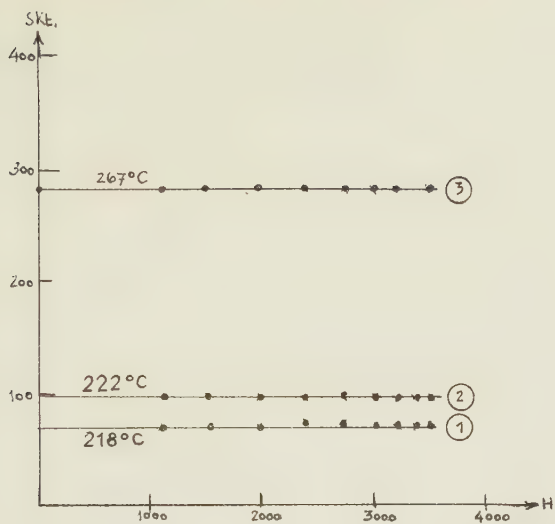


Abb. 12 Knallgasreaktion an Ni-Cu (Katalysator als Spirale)

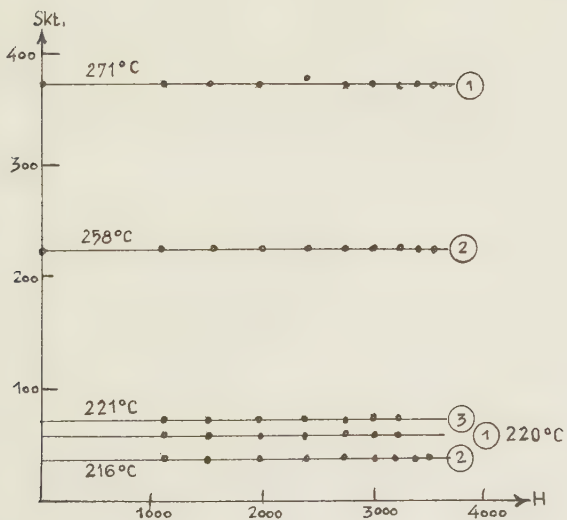
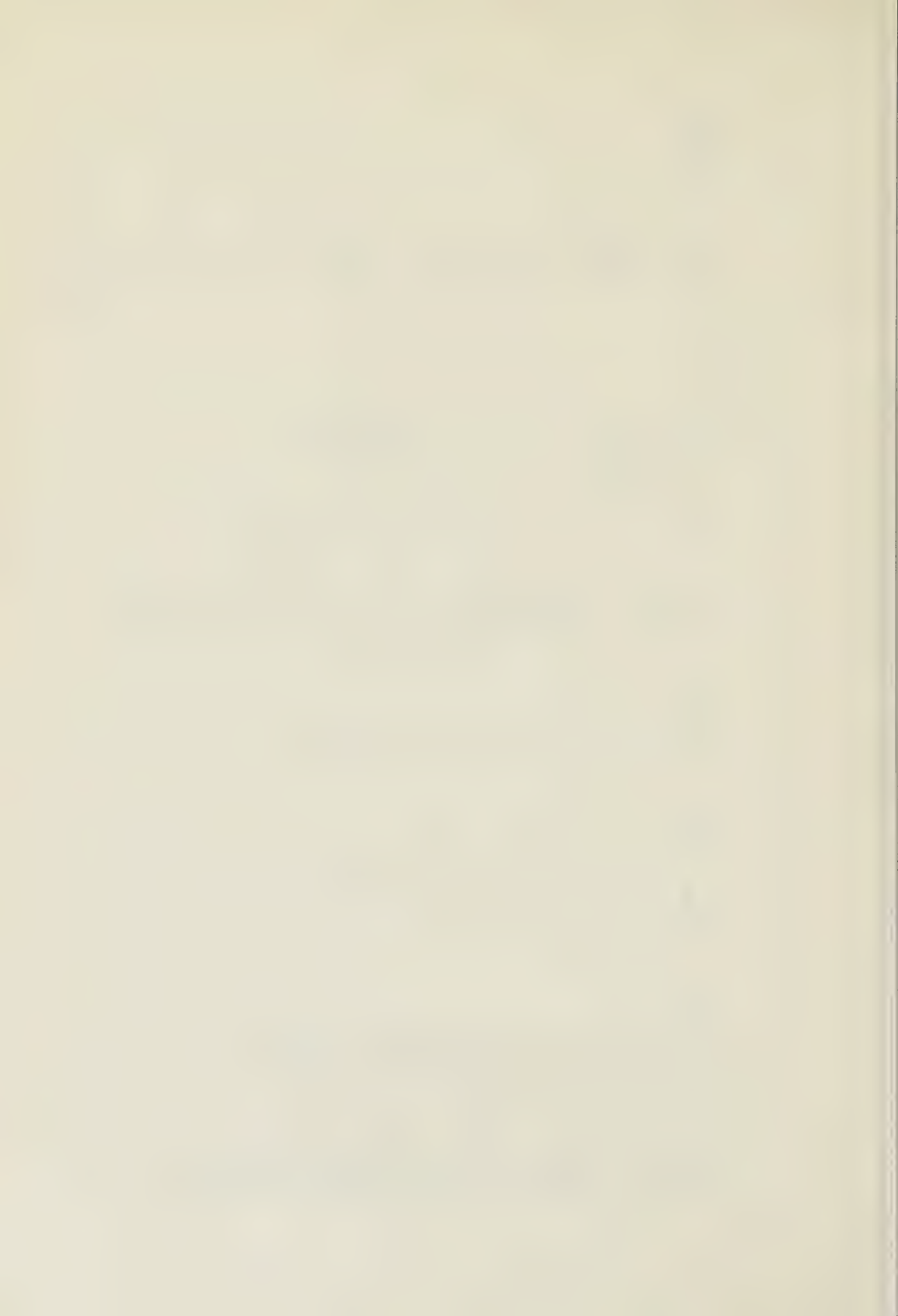


Abb. 13 Knallgasreaktion an Ni-Cu (quermagnetisiert)



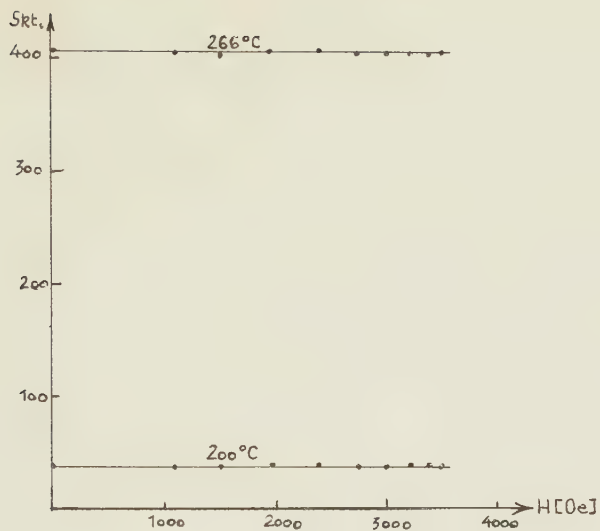


Abb. 14 Knallgasreaktion an Ni-Cr (Spirale)

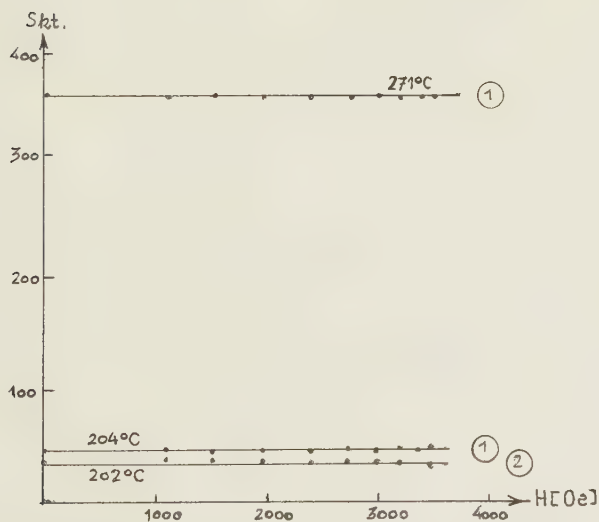


Abb. 15 Knallgasreaktion an Ni-Cr (quermagnetisiert)

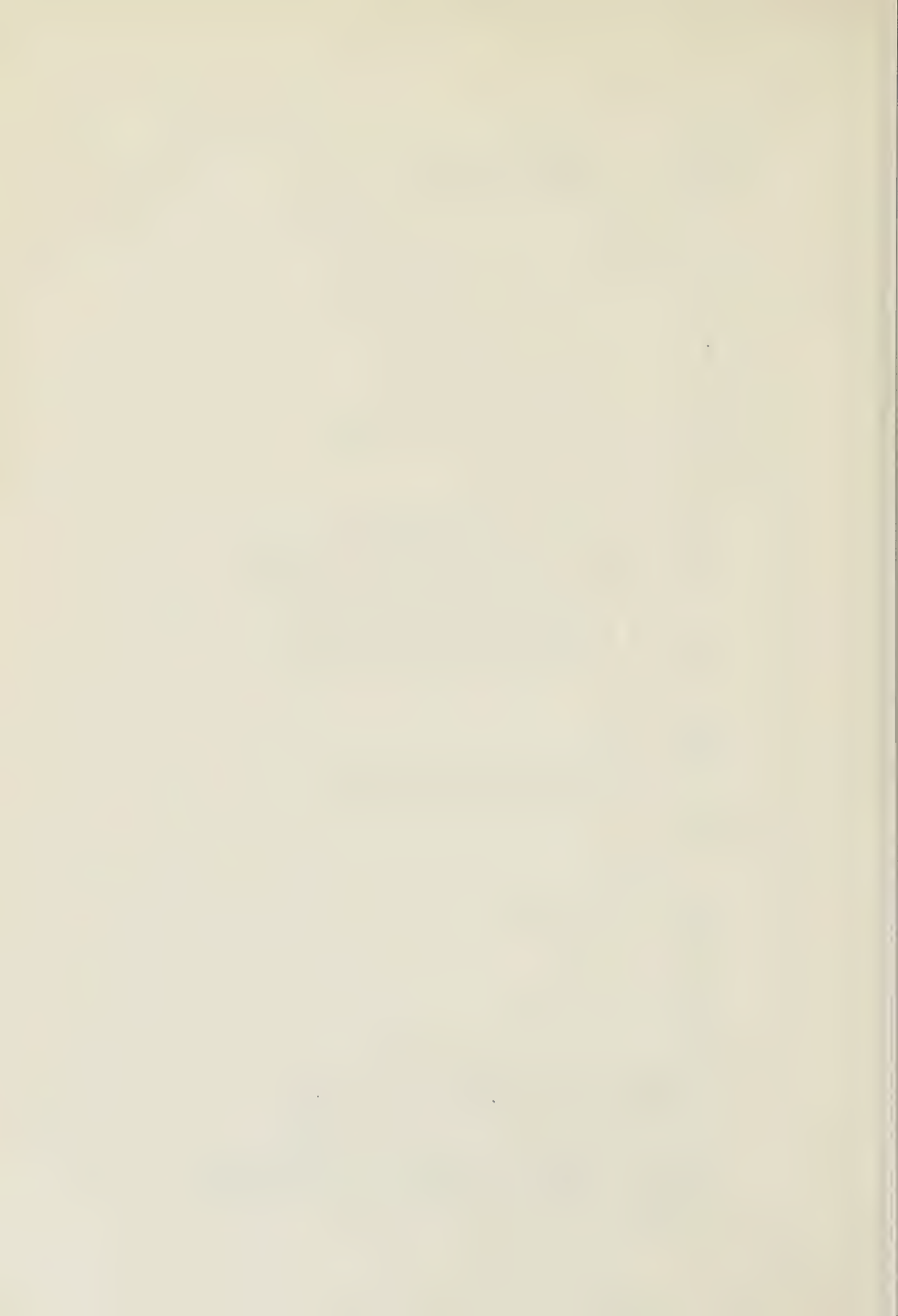


Abb. 16 Knallgasreaktion an Ni-Cu (Katalysator als Spirale)

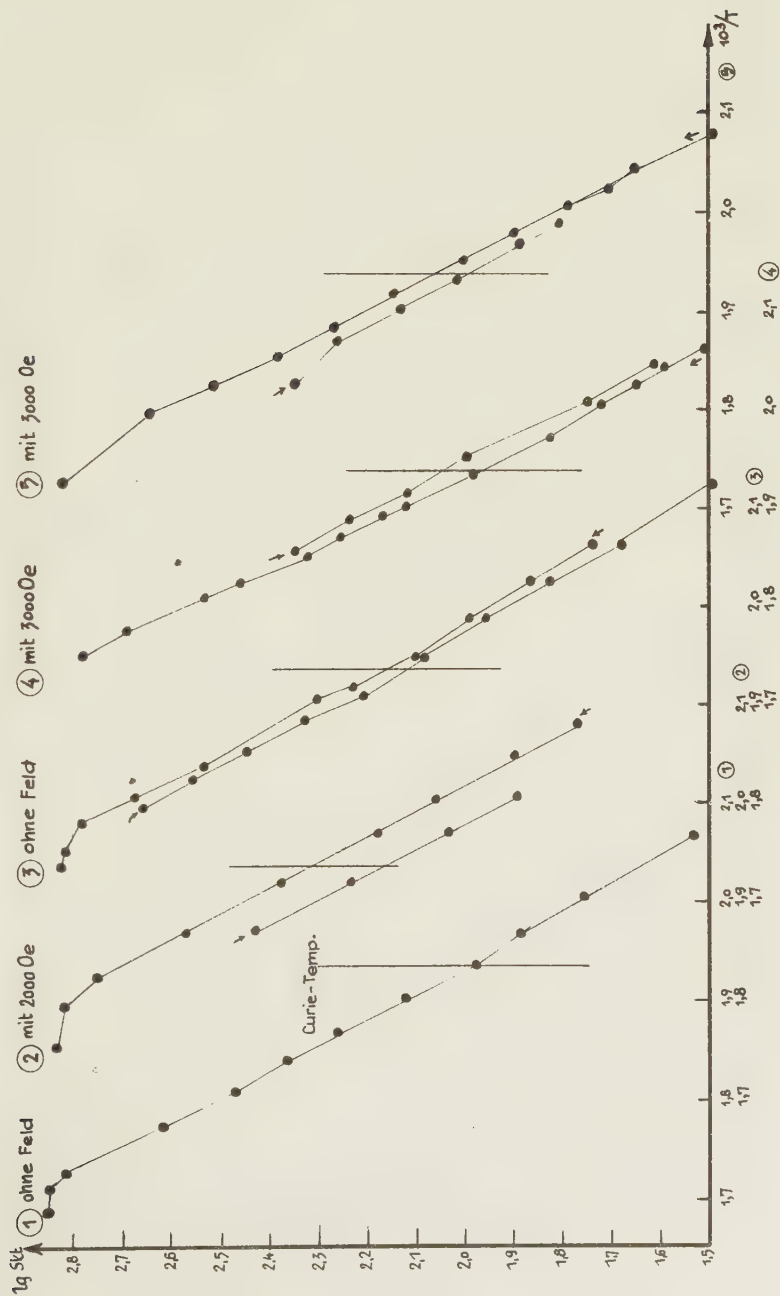




Abb. 17 Knallgasreaktion an Ni-Cu (Katalysator quermagnetisiert)

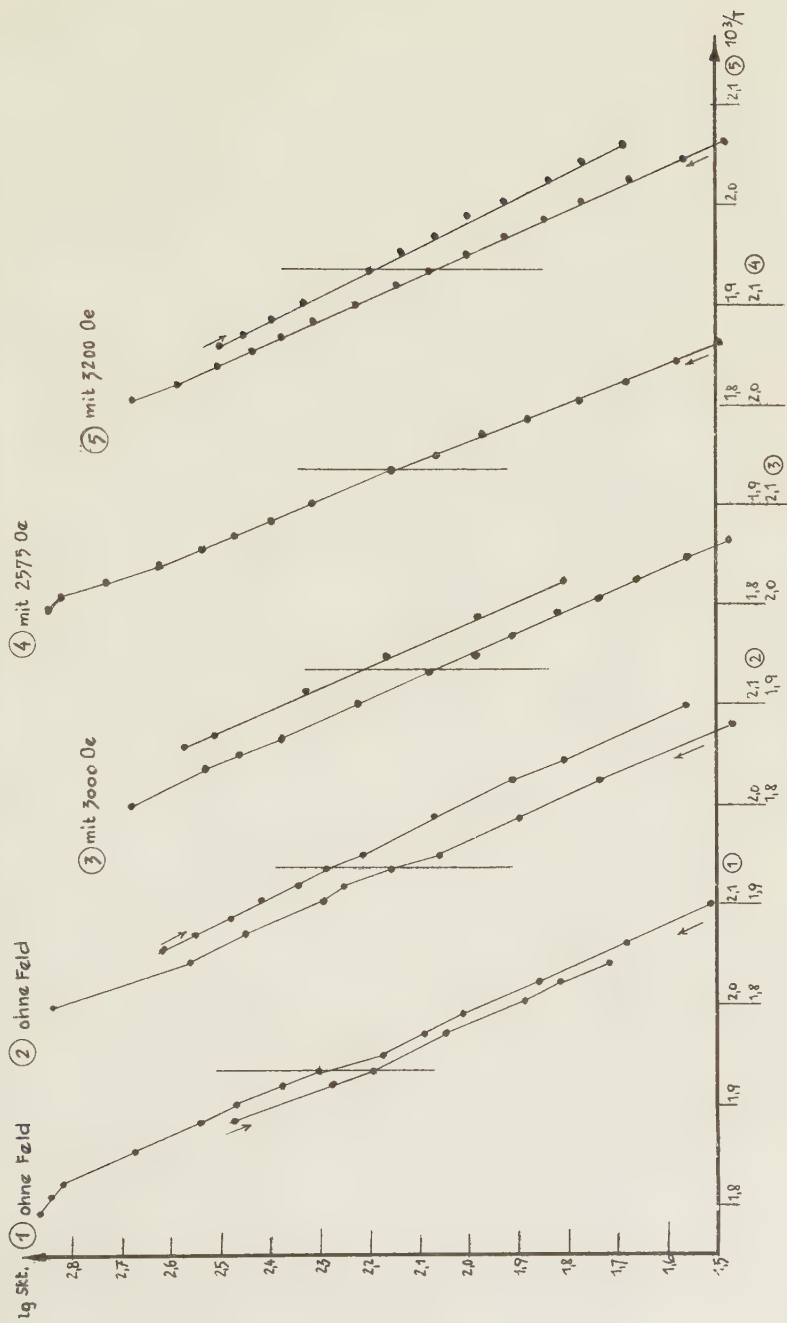
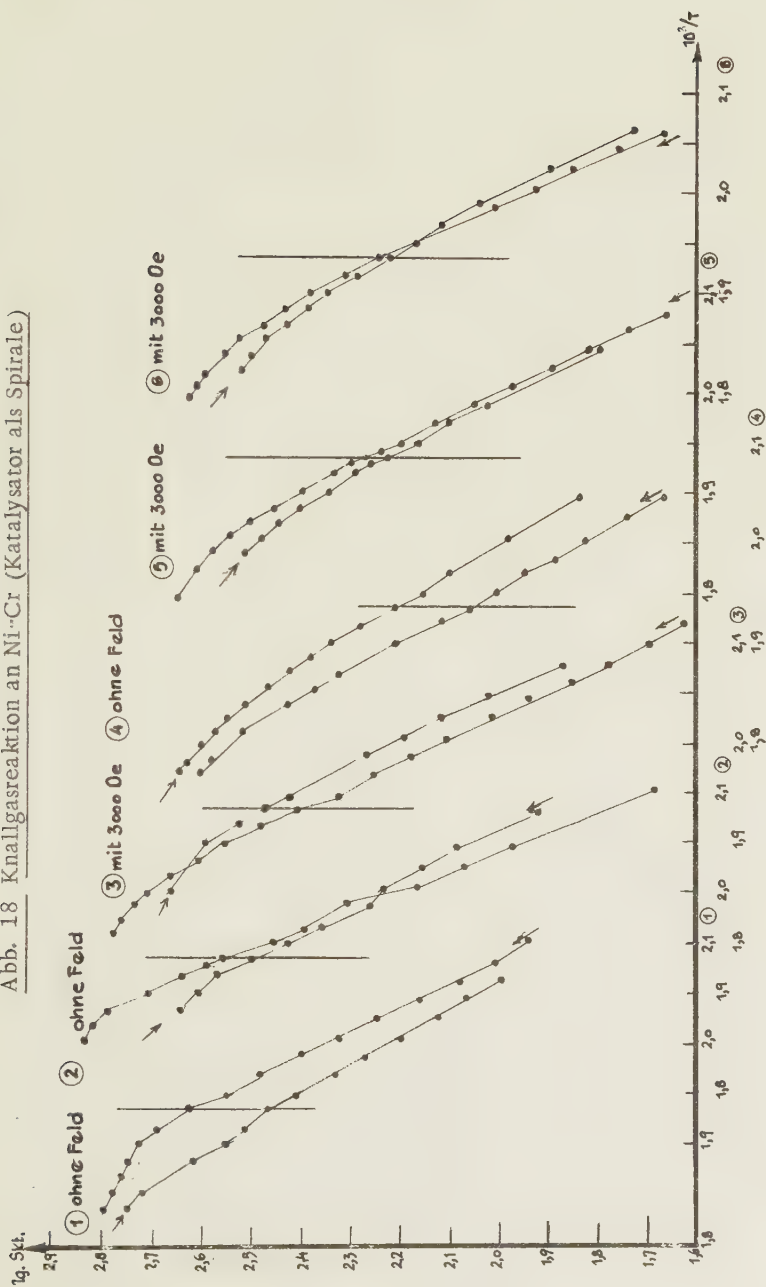




Abb. 18 Knallgasreaktion an Ni-Cr (Katalysator als Spirale)





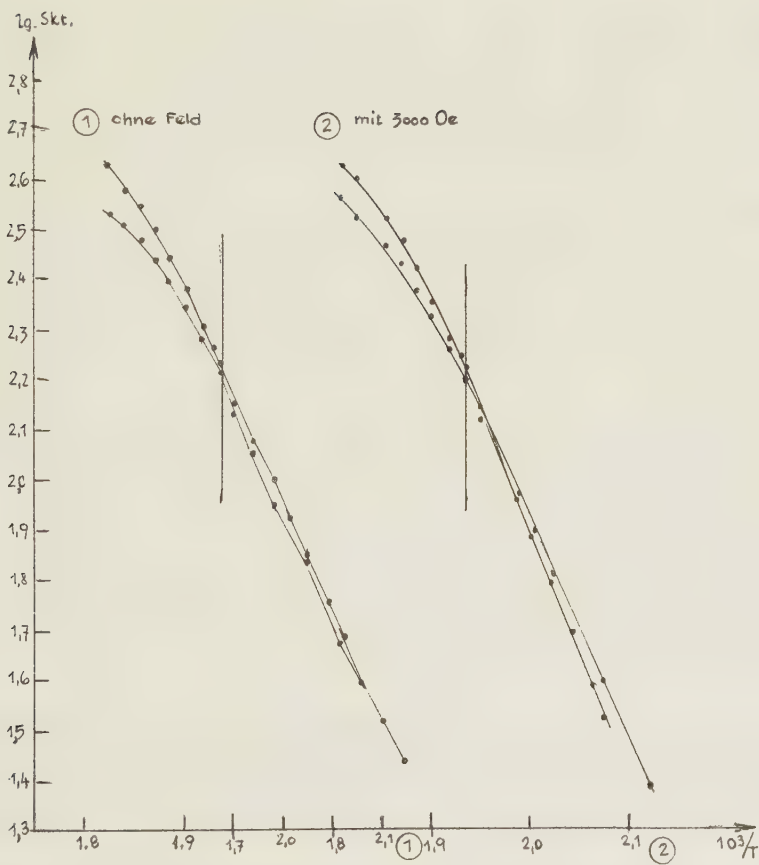


Abb. 19 Knallgasreaktion an Ni-Cr (quermagnetisiert)



Ebenso konnte eine Quermagnetisierung bei Nickel nicht durchgeführt werden, denn bei der Menge des erforderlichen Katalysators war dieser nicht in die für die Quermagnetisierung notwendige Form zu bringen. Es dürfte auch hier, wie die Ergebnisse der Knallgasreaktion zeigen, keine Umsatzerhöhung zu erwarten sein.

Über eine interessante Beobachtung sei an dieser Stelle berichtet. Der Bruch eines Platindrahtes während der ersten Messung der $\text{N}_2\text{O}-\text{H}_2$ -Reaktion machte die Erneuerung der Drähte in den Wärmeleitfähigkeitszellen notwendig. Zur Prüfung wurde als Testreaktion die Knallgasreaktion mit steigender und fallender Temperatur gemessen und als Ergebnis der gleiche Kurvenverlauf wie in Abb. 16 reproduziert.

Die ersten Messungen der $\text{N}_2\text{O}-\text{H}_2$ -Reaktion an Nickel mit konstanter Temperatur und variablem Magnetfeld ergaben mit zunehmender Feldstärke immer grösser werdende Galvanometerausschläge. Dies deutete auf eine Umsatzerhöhung im Magnetfeld hin, entsprach etwa den Ergebnissen von JUSTI u. VIETH (8) und stand im Gegensatz zum Resultat der Knallgasreaktion.

Ein Zufall brachte die Entdeckung, dass eine Umsatzerhöhung nicht wirklich eintrat, sondern nur vorgetäuscht war. Es wurde beobachtet, dass das vor der Apparatur stehende Millivoltmeter des Thermoelements eine Verschiebung des Nullpunktes der Brücke um ca. 10 bis 15 Skt. verursachte. Bei Annäherung dieses Instrumentes an die Wärmeleitfähigkeitszellen vergrösserte sich der Galvanometerausschlag.

Ein neuer Versuch ohne Katalysator im Reaktionsgefäss zeigte wiederum die Nullpunktverschiebung durch das mV-Meter und bei Vergrösserung der Feldstärke des Elektromagneten konnten dieselben Galvanometerausschläge wie mit Katalysator beobachtet werden. Bei Umpolung des Magneten traten die Ausschläge etwa gleich stark nach der anderen Seite auf. Es dürfte sich hier vielleicht um Ablenkungen eines nicht genügend gespannten Platindrahtes durch Magnetfeldeinfluss handeln — schon das relativ schwache Feld des Permanentmagneten im mV-Meter übt einen merklichen Einfluss aus — welche eine zunehmende Umsatzerhöhung bei steigender Feldstärke vorgetäuscht haben.

Eine Abschirmung der Wärmeleitfähigkeitszellen gegen den Magnetfeldeinfluss war nicht möglich. Die Drähte der Zellen mussten nochmals erneuert und dabei mit Sorgfalt gespannt werden. Eine Prüfung ergab keinen Einfluss des äusseren Feldes mehr und somit bei den Messungen keine vorgetäuschten Effekte.

3. Parawasserstoffumwandlung

Für diese Reaktion wurden Wärmeleitfähigkeitszellen neuer Konstruktion verwendet. Bei einer Prüfung konnte kein Einfluss des äusseren Feldes auf die Platinnessdrähte festgestellt werden.

Ein Blindversuch vor den Messungen zeigte, dass das Reaktionsgefäß bis zu Temperaturen von 450°C keine Umwandlung bewirkt.

a) Messung bei konstanter Temperatur und variiertem Magnetfeld

Die Ergebnisse der $p\text{-H}_2$ -Umwandlung an den Katalysator-Spiralen Nickel, Ni-Cu und Ni-Cr sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit denen der Knallgas- und $\text{N}_2\text{O-H}_2$ -Reaktion (Abb. 22, 24 u. 25).

Um die Ergebnisse zu sichern und eine Magnetisierung durch die geringe Remanenz der Polschuhe (ca. 10 Oe) auszuschalten — bei JUSTI u. VIETH (8) steigern schon 5 Oe den Umsatz von 67,2% auf 70,6% — wurde jeweils vor Beginn der ersten Messungen der Magnet entfernt und nach Einstellung einer konstanten Temperatur zum Reaktionsgefäß zurückgebracht. Eine Änderung des Galvanometerausschlages konnte nicht beobachtet werden. Bei den weiteren Versuchen war eine Entfernung des Magneten daher nicht mehr notwendig.

Obwohl nach den Erfahrungen bei der Knallgas- und $\text{N}_2\text{O-H}_2$ -Reaktion eine Umsatzerhöhung durch Quermagnetisierung des Katalysators nicht zu erwarten war, wurde diese an Nickel untersucht. Die Abb. 23 lässt aber auch hier eindeutig erkennen, dass äussere Magnetfelder bis zu 3750 Oe die Parawasserstoffumwandlung nicht beeinflussen, ein äusserer magnetokatalytischer Effekt also auch bei dieser Reaktion nicht existiert.

Schwankungen im Galvanometerstrom von 1-2 Skt. während einer Messreihe (entsprechend 0,1 bis 0,2% Umsatzänderung) wurden nicht als wirkliche Umsatzänderungen angesehen. Sie dürften ihre Ursache in geringen Temperaturschwankungen im Reaktionsgefäß haben.

Zu bemerken wäre noch, dass der Polspalt des Elektromagneten gegenüber dem Abstand bei den Reaktionen 1 und 2 um 1 mm verkleinert wurde, was eine Steigerung der Feldstärke mit sich brachte (von 3500 auf 3750 Oe).

b) Messung mit steigender und fallender Temperatur

Für die p -Wasserstoffumwandlung an der Legierung Ni-Cu wurde zuerst ein Kurvenverlauf gefunden, der auf einen HEDVALL-Effekt II. Art hinwies. Aus den Abb. 26 und 27 ist zu ersehen, dass die mit A bezeichneten Kurven im paramagnetischen Gebiet einen anderen Verlauf nehmen als im ferromagnetischen. Entsprechend der VIETHschen (7) Darstellungsweise wurde hier der Logarithmus des Umsatzes gegen $1/T$ aufgetragen und ebenfalls 0. Ordnung angenommen.

Bemerkenswert an den Abb. ist aber, dass sich der Kurvenverlauf nicht nur im Gebiet der Curie-Temperatur ändert, sondern ein Abbiegen auch unterhalb sowie oberhalb dieser Temperatur zu erkennen ist. Bei Vergrößerung der Katalysator-

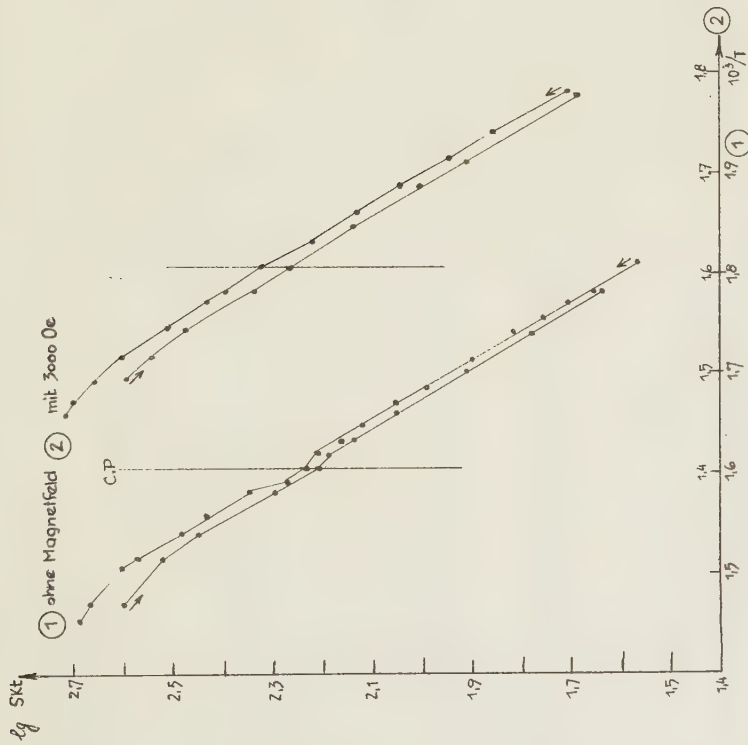


Abb. 21 Reaktion $N_2O + H_2$ an Ni (Spirale)

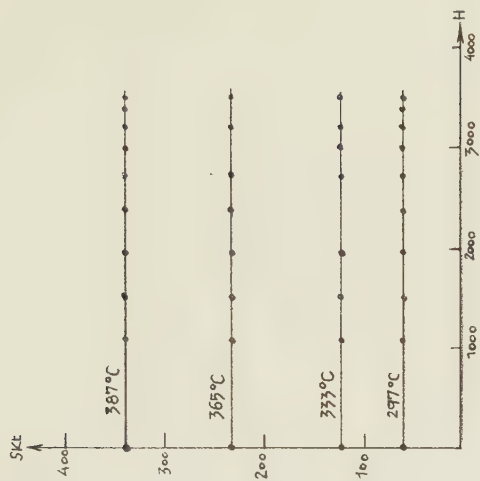
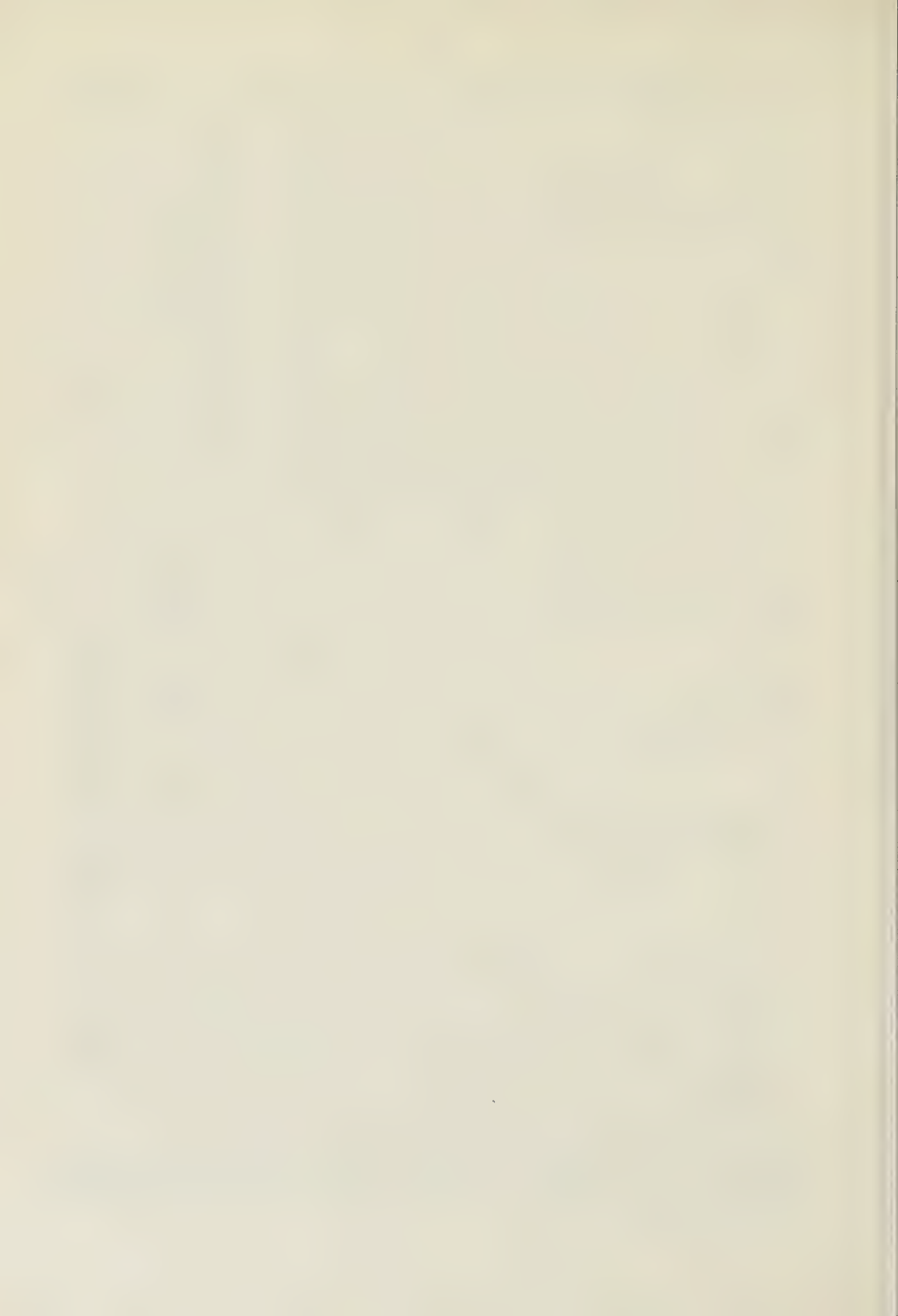


Abb. 20 Reaktion $N_2O + H_2$ an Ni
(Spirale)



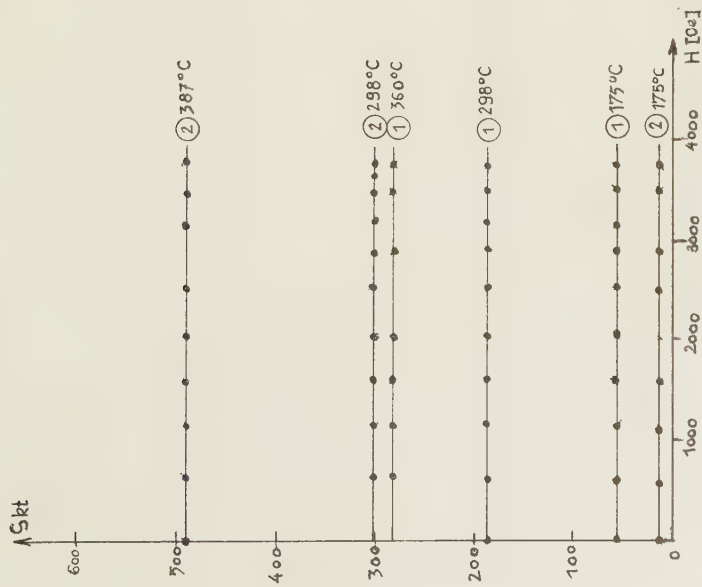


Abb. 22 $p\text{-H}_2$ -Umwandlung an Ni (Spirale)

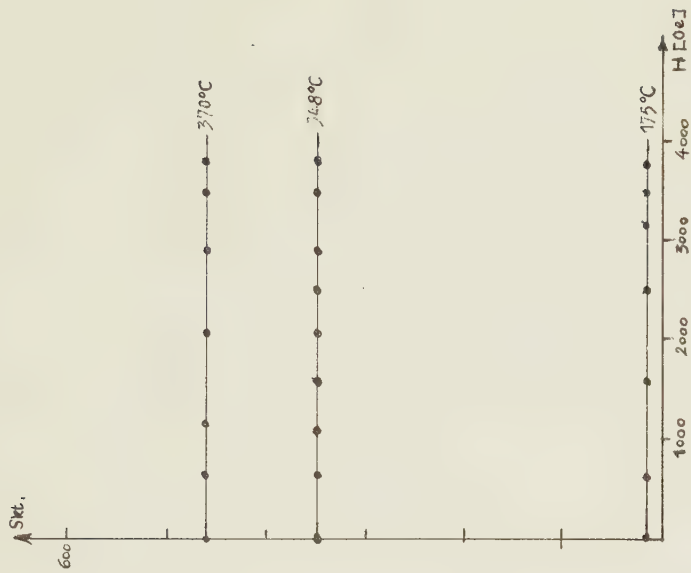
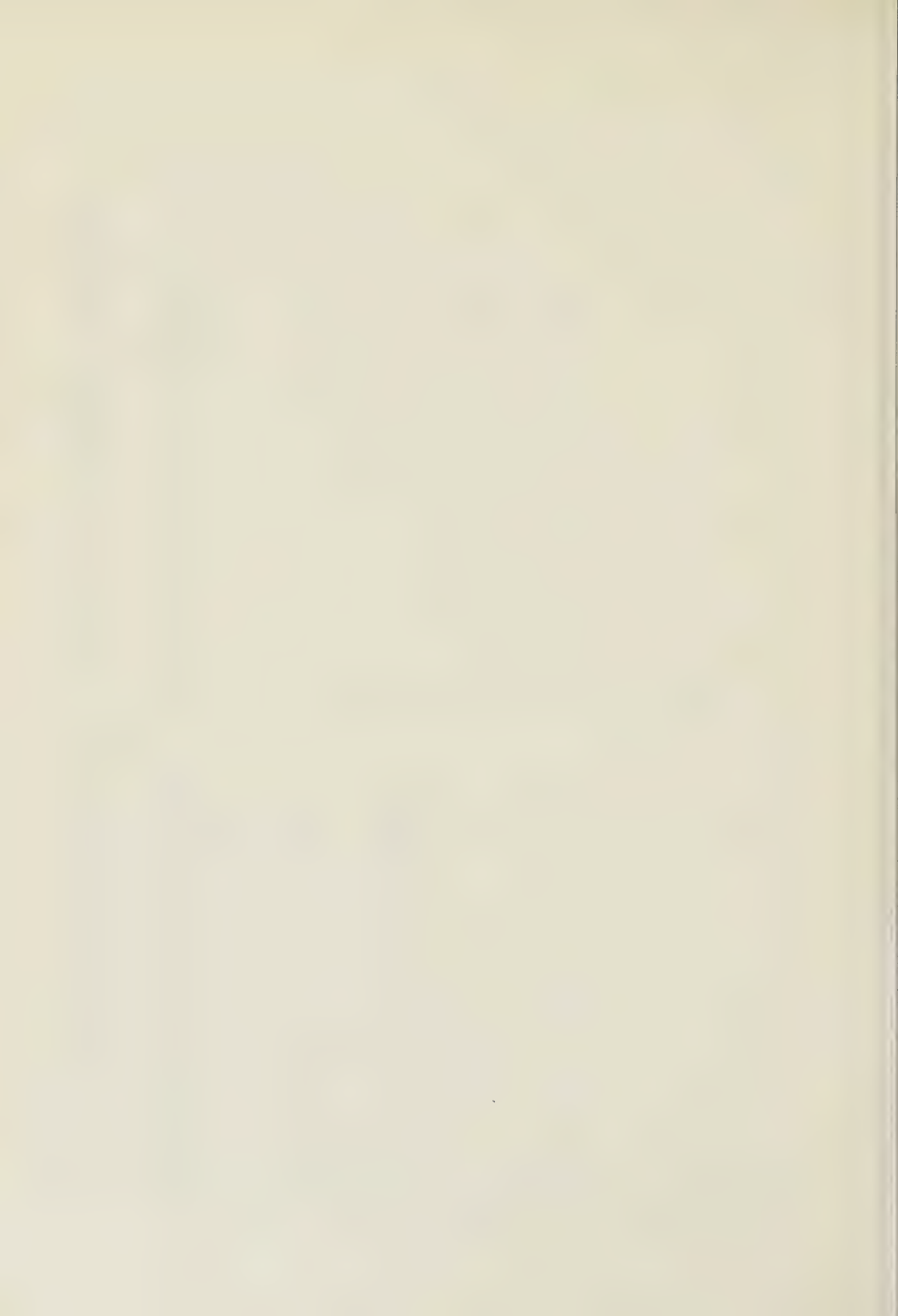


Abb. 23 $p\text{-H}_2$ -Umwandlung an Ni (quermagn.)



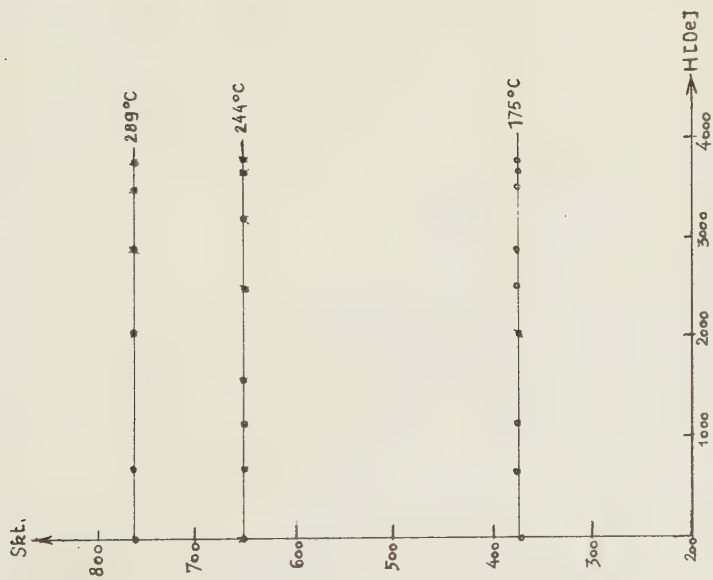


Abb. 24 p-H₂-Umwandlung an Ni-Cu

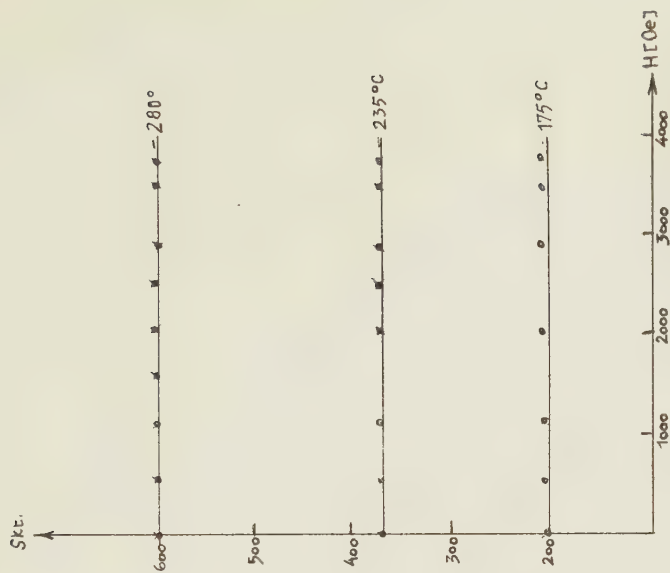
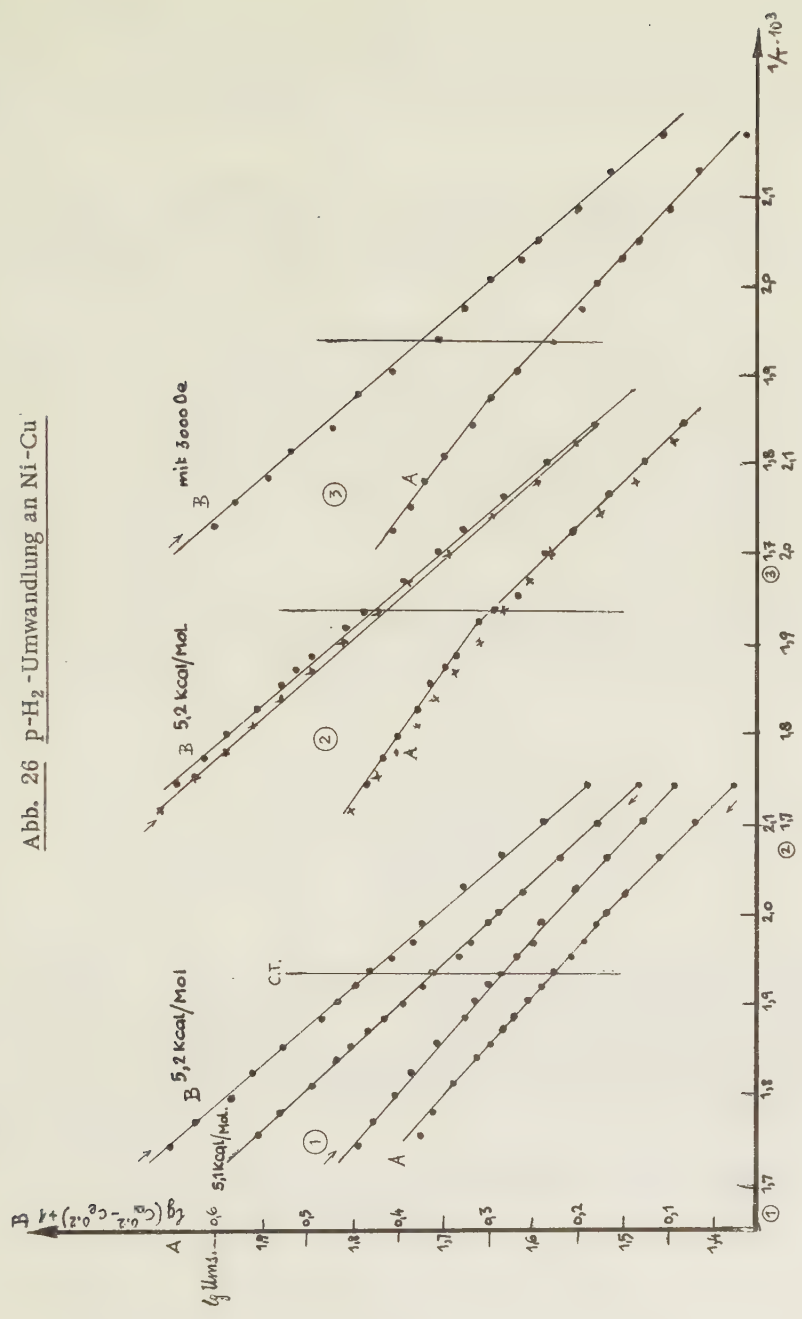
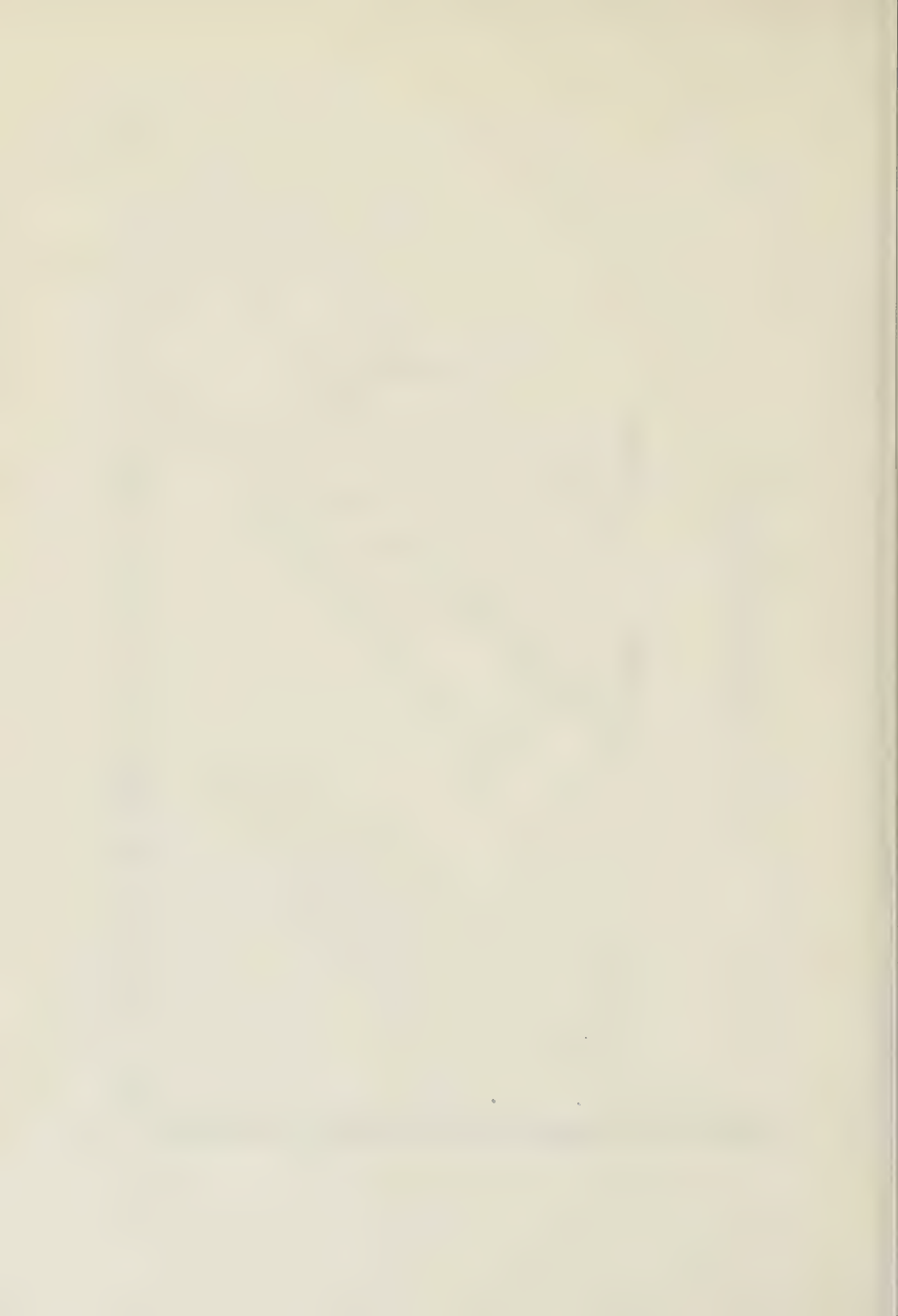


Abb. 25 p-H₂-Umwandlung an Ni-Cr



Abb. 26 p-H₂ -Umwandlung an Ni-Cu





menge verschiebt sich die Kurve nach der Richtung grösserer Umsätze. Dabei ändert sich ihr allgemeiner Neigungssinn, sie verläuft flacher (Abb. 27). Es entsteht somit teilweise ein Widerspruch zu den Ergebnissen von VIETH, wo eine Änderung der Aktivierungsenergie ausschliesslich im Bereich des Curie-Intervalles eintritt.

Wie die Abb. 26 weiterhin zeigt, ist auch hier kein Einfluss des äusseren Magnetfeldes auf den Kurvenverlauf festzustellen. Ein HEDVALL-Effekt II. Art müsste im Magnetfeld — es wird hier wahre Magnetisierung erzeugt — ganz oder wenigstens teilweise verschwinden.

Es war nun naheliegend, für die Änderung des Kurvenverlaufs eine andere Ursache als den Effekt II. Art anzunehmen. Der Verdacht, dass die p-Wasserstoffumwandlung nicht nach 0. Ordnung verläuft, konnte bestätigt werden. Bei zwei verschiedenen Temperaturen wurde die Strömungsgeschwindigkeit und damit die Verweilzeit des Substrates variiert. Die Abb. 28 lässt erkennen, dass die Überschusskonzentration nicht linear von der Verweilzeit abhängt. Die Ordnung der Reaktion muss also eine andere sein. In der Literatur wird meist eine gebrochene Ordnung angegeben.

Das Aufsuchen einer neuen Reaktionsordnung geschah mit Hilfe einer von DAMKÖHLER (21) für Strömungsuntersuchungen angegebenen Formel, welche die Veränderlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration berücksichtigt:

$$\frac{L}{v_a} = \int_{c_{ja}}^{c_{je}} \frac{\{v_j - v(c_{ja}/c)\} \cdot (-dc_j)}{\{v_j - v(c_j/c)\}^2 \cdot U}$$

In der Gleichung bedeutet L die Länge der Reaktionszone, v_a die Einströmungsgeschwindigkeit, c die Konzentration (der Index a bezieht sich dabei auf den Anfangszustand vor der Reaktion, e auf den Endzustand und j auf die verschiedenen Teilchenarten), v die Änderung der Molzahl nach der Bruttogleichung, v_j die stöchiometrische Umsatzzahl für die Komponente j, und U die Reaktionsgeschwindigkeit.

Für raumbeständige Reaktionen, die p-Wasserstoffumwandlung ist eine solche, vereinfacht sich die Gleichung. Es gilt dann

$$\frac{L}{v} = \tau = \int_{c_a}^{c_e} \frac{-dc}{U}, \quad (I)$$

wobei mit τ die Verweilzeit bezeichnet ist.

Setzt man für die Reaktionsgeschwindigkeit $U = k c^n$, so folgt

$$\tau = \int_a^e \frac{-dc}{k c^n} = -\frac{1}{k} \int_a^e c^{-n} dc$$

oder integriert

$$\tau = \frac{1}{k(1-n)} (c_a^{1-n} - c_e^{1-n}) \quad (II)$$

Die Anwendung der integrierten DAMKÖHLER-Gleichung geschah auf folgende Weise: In den Klammerausdruck der Gleichung (II) wurden die zu einer Messreihe gehörenden c_e -Werte sowie c_a ($c_e = 100$ - Umsatz, $c_a = 100$) mit jeweils verschiedenem Exponenten eingesetzt und der Ausdruck dann logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. Bei einem Wert für $1-n$ von 0.2 zeigt sich, dass sämtliche Messpunkte mit grosser Genauigkeit auf einer Geraden liegen. Für eine Reaktionsordnung von 0.8 werden die ursprünglichen Kurven A zu Geraden, die in den Abb. mit B bezeichnet sind. Der Knick in den Kurven verschwindet, damit aber gleichzeitig ein HEDVALL-Effekt II. Art.

Der Wert von 0.8 für die Ordnung der Reaktion stimmt gut mit einem von FAJANS (22) angegebenen von 0.6 bis 0.75 überein.

Die Ergebnisse an den Katalysatoren Ni-Cr und Ni wurden in den Abb. 29 und 30 auf diese Weise aufgetragen.

Für alle drei Katalysatoren ergeben sich aus der Neigung der Geraden scheinbare Aktivierungsenergien von 5.1 bis 5.4 kcal/Mol. Diese Werte entsprechen ebenfalls einem von FAJANS (22) angegebenen Wert von 5.9 kcal/Mol.

Geringe Schwankungen von Messpunkten im Gebiet des Curie-Intervalles deuten vielleicht auf einen HEDVALL-Effekt I. Art hin.

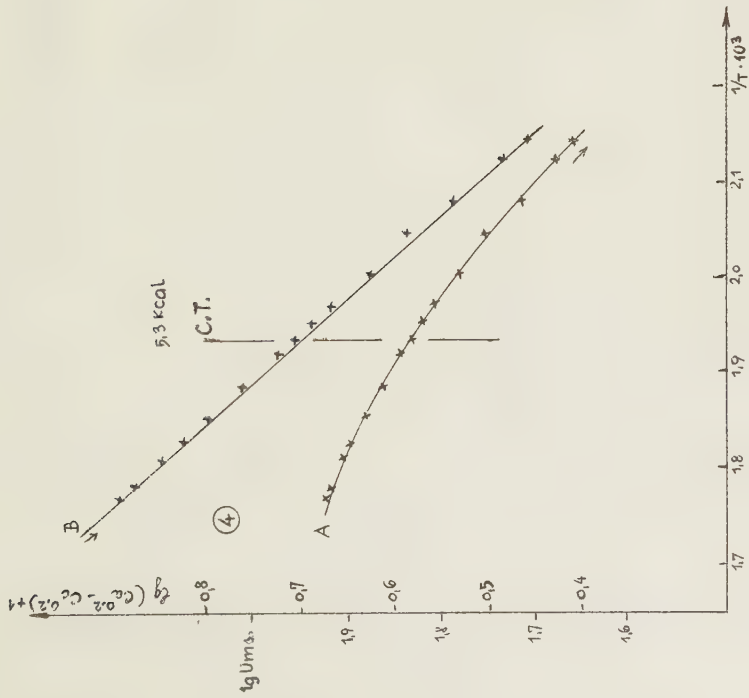


Abb. 27 $p-H_2$ -Umwandlung an Ni-Cu

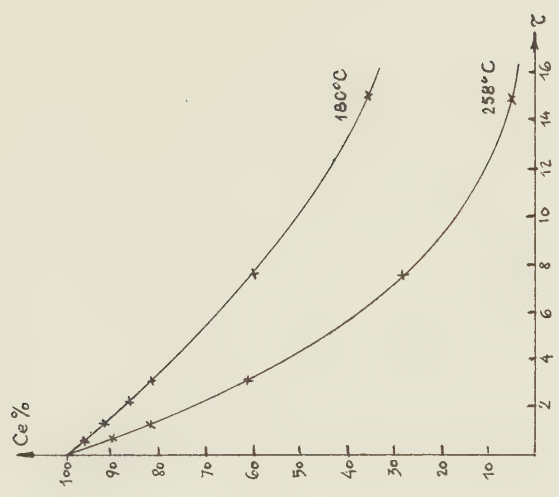


Abb. 28

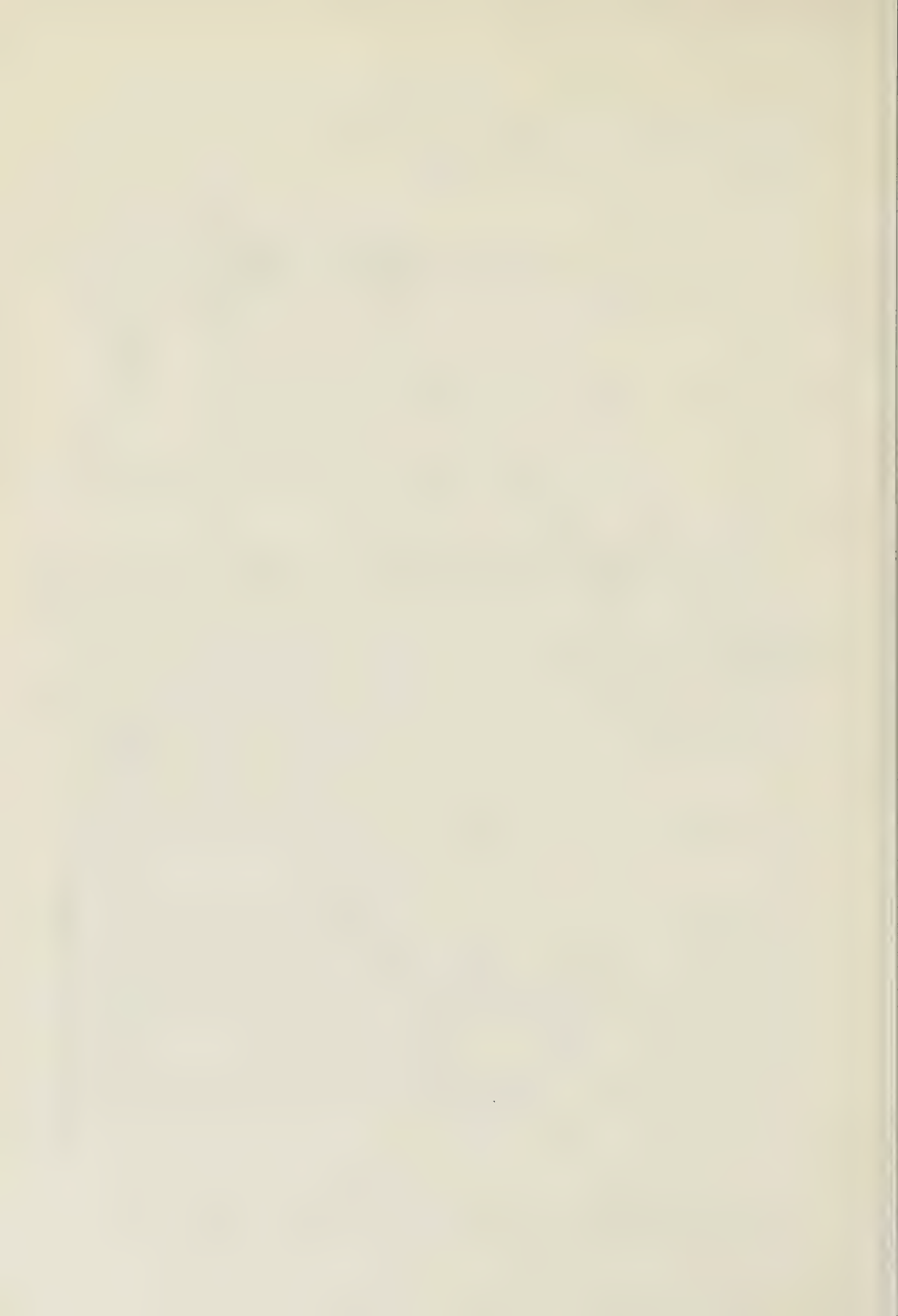
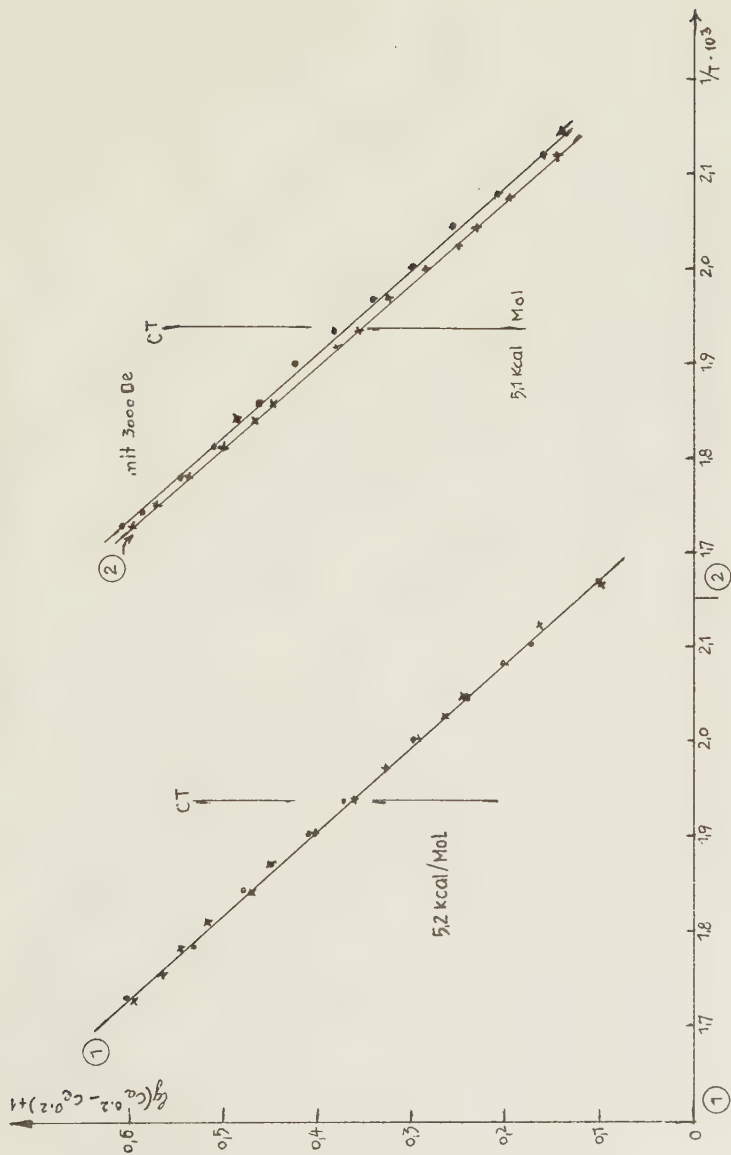


Abb. 29 p-H₂-Umwandlung an Ni-Cr





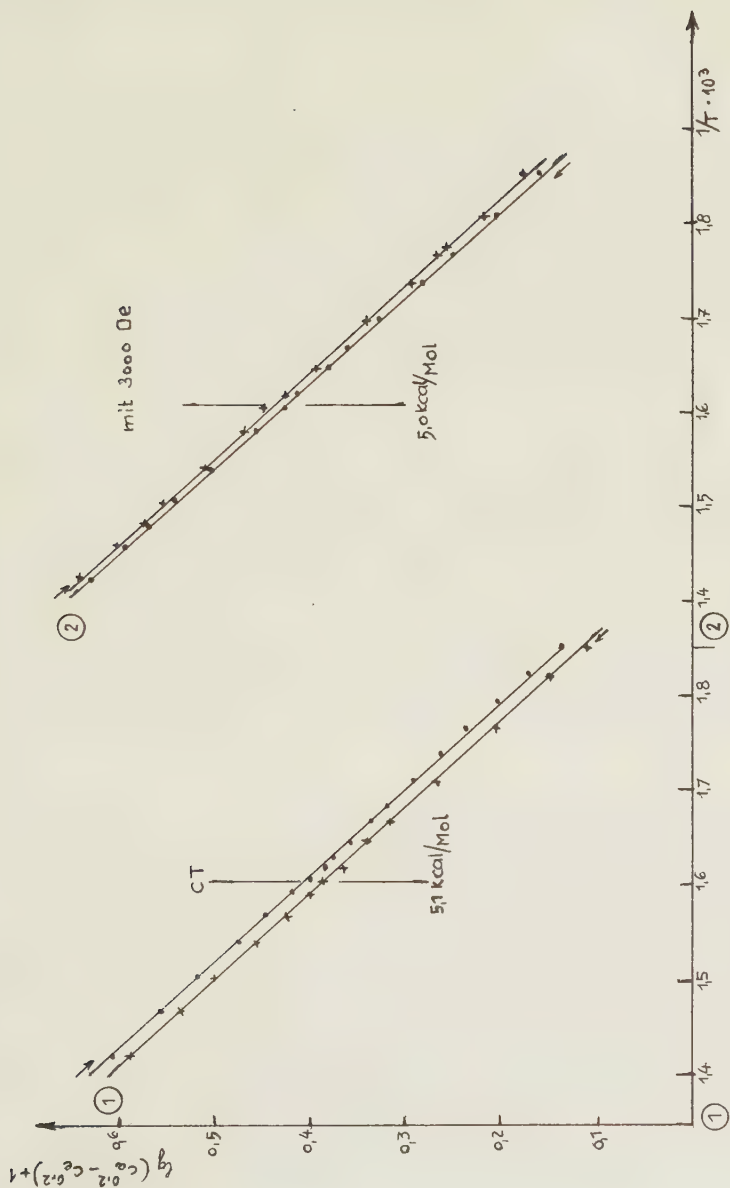
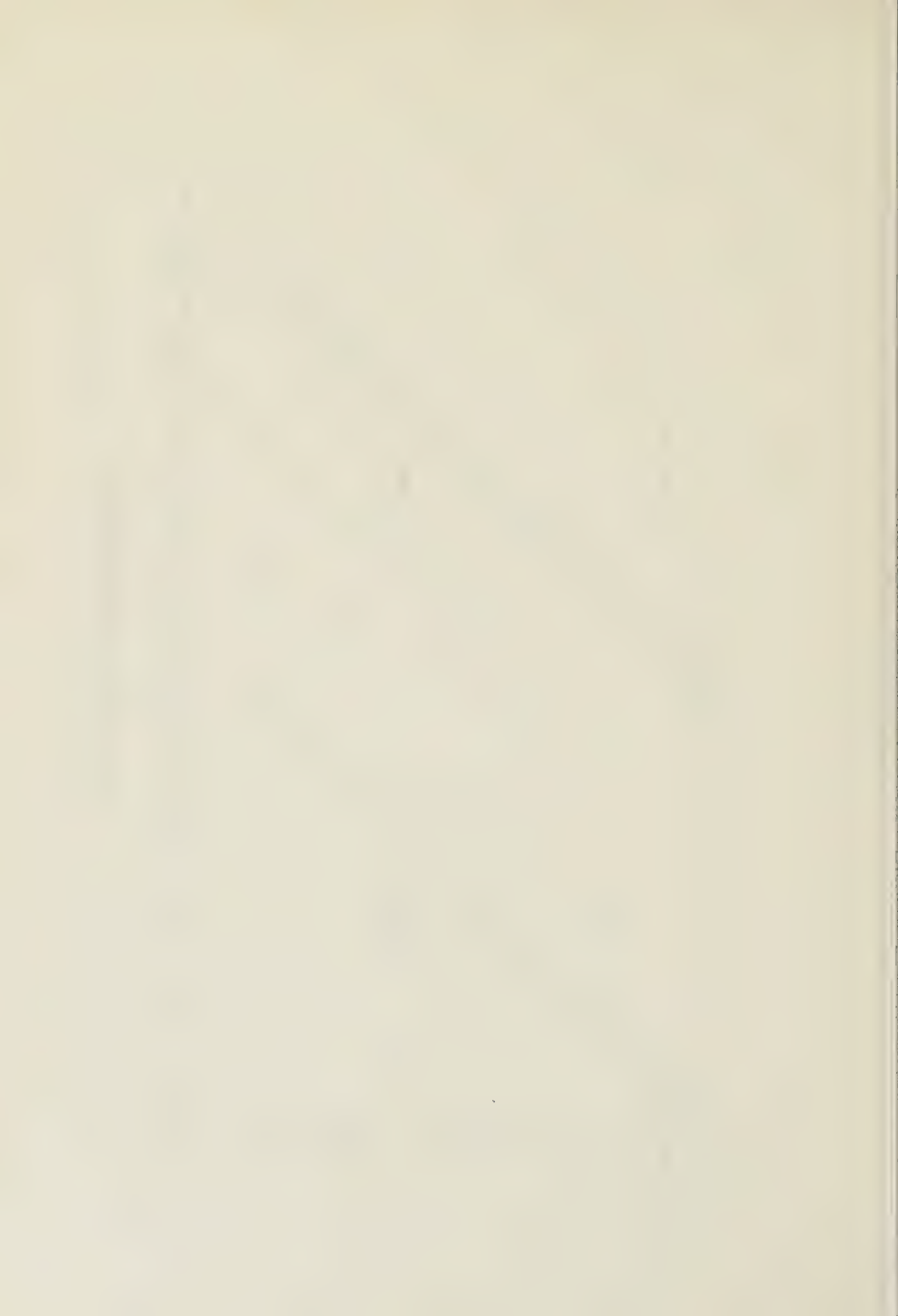


Abb. 30 p-H₂-Umwandlung an Ni



Besprechung der Ergebnisse

Als Ursache der Erniedrigung der Aktivierungsenergie bei einer katalytischen Reaktion wird neben der Überschussenergie der aktiven Zentren eine Art chemische Bindung durch Elektronenübergänge an den Katalysator angesehen (Chemisorption, TAYLOR (23)).

Für die Ameisensäure-Dehydrierung an verschiedenen Legierungskatalysatoren konnte SCHWAB (24) feststellen, dass Widerstand und Aktivierungsenergie parallel laufen; es besteht also ein Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und elektronischer Struktur des Katalysators. Die für die Leitfähigkeit erforderlichen unbesetzten Elektronenniveaus werden auch zur Bindung des Substrates an den Katalysator herangezogen. Bei zunehmender Auffüllung dieser Niveaus steigt die Aktivierungsenergie an. Daraus geht hervor, dass Lücken bzw. ungepaarte Elektronen im Leitfähigkeits- oder d-Band vorhanden sein müssen, um die Aktivierungsenergie zu erniedrigen. Diesen Vorstellungen entsprechen auch Ergebnisse von COUPER u. ELEY (25) bei der $p\text{-H}_2$ -Umwandlung.

Für Nickel wurden freie Elektronenniveaus in der 3d-Schale als katalytisch wirksam erkannt (26). Diese unabgeschlossene Schale ist aber auch für die ferromagnetischen Eigenschaften verantwortlich; denn abgeschlossene Elektronenschalen tragen, wie die Quantentheorie zeigt, weder durch ein Bahnmoment noch durch ein Spinnmoment zum Gesamtmoment bei.

Der ferromagnetische Zustand ist ausgezeichnet durch eine spontane Magnetisierung innerhalb kleiner Bereiche, der WEISSschen Bezirke. Durch verhältnismässig schwache äussere Felder lassen sich diese Bezirke ausrichten. Oberhalb der Curie-Temperatur verschwindet die spontane Magnetisierung; es tritt der paramagnetische Zustand auf.

Bei den Versuchen zum sogenannten äusseren magnetokatalytischen Effekt befand sich der Katalysator im Einfluss eines äusseren Feldes von 0 bis 3500 bzw. 3750 Oe. Es traten somit Änderungen der magnetischen Eigenschaften auf.

Im ferromagnetischen Zustand liegen WEISSsche Bezirke mit jeweils parallel gerichteten Spins nebeneinander. Abgegrenzt gegeneinander werden die Bereiche durch BLOCH-Wände, d. h. durch Zwischenbereiche, in denen die Spinrichtungen stetig um einen gewissen kleinen Winkel voneinander verschieden sind. Durch ein wachsendes äusseres Magnetfeld erfolgt zunehmend eine Ausrichtung der WEISSschen Bezirke (technische Magnetisierung). Zur ausrichtenden Wirkung eines Magnetfeldes tritt, je nach Richtung des angelegten äusseren Feldes, eine messbare Dehnung bzw. Verkürzung des Ferromagnetikums hinzu (Magnetostriktion). Eine weitere Folgeerscheinung des Magnetfeldeinflusses sind Bewegungen der BLOCH-Wände. Bei Bewegungen einer solchen Wand ist naturgemäss

Arbeit (magnetostriktiver Art) gegen die in jedem Material vorhandenen Eigenspannungen zu leisten, wird doch die spontane Magnetisierung in dem vom Wandquerschnitt überquerten Bereich aus der Vorzugsrichtung leichtester Magnetisierbarkeit in andere Richtungen höherer Energieniveaus gedreht. Durch ein äusseres Feld kann nun dieser für die Verschiebung notwendige Arbeitsaufwand gedeckt werden (27).

Neben der Ausrichtung der fertigen Molekularmomente unterstützt ein Magnetfeld aber gleichzeitig die innere ordnende Kraft und macht dadurch die spontane Magnetisierung grösser (wahre Magnetisierung (28)). Im Gebiet der Curie-Temperatur, wo die spontane Magnetisierung verschwunden ist, wird durch äussere Felder wahre Magnetisierung erzeugt; d. h. es werden Bereiche gebildet und dadurch treten wieder ferromagnetische Eigenschaften auf.

Alle Messungen zeigen ganz eindeutig keinen Einfluss des Magnetfeldes auf die Reaktionsgeschwindigkeit, also keinen magnetokatalytischen Effekt. Das bedeutet aber, dass der magnetische Zustand hier keine Einwirkung auf die katalytische Aktivität ausübt.

Eine Stütze für diese Ergebnisse ist die schon von SCHWAB u. GOETZELER (5) gefundene Einflusslosigkeit eines äusseren Feldes von 3000 Oe auf die Ameisensäuredehydrierung an Nickel. Bei den Messungen mit steigender und fallender Temperatur an der p-Wasserstoffumwandlung wurde der Katalysator zuerst ohne Magnetfeld untersucht. Auf den ferromagnetischen Zustand wirkt nun bei ansteigender Temperatur in steigendem Mass die thermische Störenergie, es treten zunehmend Bewegungen der BLOCH-Wände auf. Im Curie-Gebiet wird die Spin-Kopplung aufgehoben, die Wände zwischen den Bezirken schwimmen. Oberhalb der Curie-Temperatur ist der auf zwischenmolekularer Richtkraft beruhende Ferromagnetismus verschwunden, die Spins sind regellos orientiert.

Das Ausbleiben eines Effektes II. Art deutet also darauf hin, dass Veränderungen des magnetischen Zustandes eines Katalysators keinen direkten Einfluss auf die katalytische Aktivität ausüben. Die Orientierung der Spins der aktiven Atome zu ihren Nachbarn und Bewegungen der BLOCH-Wände sind also ohne Einfluss.

Dies entspricht den Ergebnissen von SCHWAB u. GOETZELER (5, 6), die bei ihren untersuchten Reaktionen ebenfalls keine Änderung der Aktivierungsenergie oberhalb der Curie-Temperatur gefunden haben.

Gegenüber obigen Messungen ohne Magnetfeld war im äusseren Feld kein Einfluss auf die Aktivierungsenergie festzustellen.

In diesem Zusammenhang sind Untersuchungen von VAN ITTERBEEK u. Mitarbeitern (29) über die aktivierte Adsorption interessant. Im Temperaturbereich von 200 bis 500°C ist ausser einer deutlichen Anomalie im Curie-Gebiet keine

Änderung des Temperaturkoeffizienten gefunden worden.

Eine weitere Stütze sind Ergebnisse von POST u. HAM (30), welche die Diffusion von Wasserstoff in Nickel im Temperaturbereich von 150 bis 1000°C gemessen haben. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist im ganzen Bereich vollkommen normal mit Ausnahme einer deutlichen Änderung am Curie-Punkt.

Diese Unregelmässigkeiten am Curie-Punkt dürften mit der Anomalie der thermischen Ausdehnung in diesem Temperatur-Intervall zusammenhängen (31). Zur Begründung eines HEDVALL-Effektes I. Art wurde dies auch von SCHWAB u. GOETZELER angegeben.

Von anderer Seite wurde der Einwand ausgesprochen, dass die Versuchsergebnisse von SCHWAB u. GOETZELER (5, 6) über den magnetokatalytischen Effekt durch eine nur geringe Zahl von Messungen erhalten wurden und vielleicht rein zufällig sind. Um dies zu entkräften und die Ergebnisse zu sichern, wurde eine grosse Zahl von Messungen durchgeführt, die aber alle das gleiche Ergebnis lieferten.

Vorliegende Arbeit steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von JUSTI u. VIETH über den äusseren magnetokatalytischen Effekt und zu VIETH, der einen HEDVALL-Effekt II. Art gefunden hat.

Es sei darauf hingewiesen, dass beide Autoren bei chemischen Reaktionen einen magnetokatalytischen Effekt nicht beweisen konnten. Bemerkenswert erscheint weiterhin, dass VIETH, entgegen den Erwartungen und seinen Ergebnissen mit JUSTI, keinen Einfluss longitudinaler Magnetfelder auf die p-Wasserstoffumwandlung fand,

Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit wurde an ferromagnetischen Katalysatoren bei drei verschiedenen Reaktionen die Einwirkung eines äusseren Magnetfeldes auf die katalytische Aktivität, sowie der Einfluss der magnetischen Umwandlung am Curie-Punkt auf die p-Wasserstoffumwandlung untersucht.

Es ergab sich folgendes:

1. Bei allen drei untersuchten Reaktionen konnte kein äusserer magnetokatalytischer Effekt gefunden werden. Es wird angenommen, dass kein Zusammenhang zwischen magnetischem Zustand und Aktivität des Katalysators besteht.
2. Ein HEDVALL-Effekt II. Art war nicht zu beobachten. Schwankungen der Messpunkte im Curie-Gebiet deuten auf einen Effekt I. Art hin.

Die Ergebnisse von JUSTI u. VIETH über einen äusseren magnetokatalytischen Effekt bzw. die Ergebnisse von VIETH über einen HEDVALL-Effekt II. Art konnten nicht bestätigt werden.

Literaturverzeichnis

- 1) J. A. HEDVALL, Z. phys. Chem. B 27 (1934), 196
R. HEDIN u. O. PERSON
J. A. HEDVALL Handbuch der Katalyse, Wien 1943
Band 6, Seite 619
- 2) G. -M. SCHWAB Vortrag auf dem Festkörper-Reaktivitäts-
Kongress, Göteborg 1952
- 3) J. A. HEDVALL Einführung in die Festkörperchemie
Braunschweig 1952, Seite 200
- 4) W. GERLACH, J. A. HEDVALL Angew. Chem. 49 (1936), 537
u. G. -M. SCHWAB
- 5) G. -M. SCHWAB u. Z. phys. Chem. N. F. 2 (1954), 1
H. GOETZELER
- 6) G. -M. SCHWAB u. Z. phys. Chem. N. F. 4 (1955), 148
H. GOETZELER
- 7) G. VIETH Z. Naturforsch. 10a (1955), 331
- 8) E. JUSTI u. G. VIETH Z. Naturforsch. 8a (1953), 538
- 9) P. W. SELWOOD Magnetochemistry, New York 1956,
Seite 407
- 10) A. EUCKEN Z. Elektrochem. 53 (1949), 285
54 (1950), 108
- 11) A. KLEMENC Behandlung und Reindarstellung
von Gasen, Wien 1948, Seite 203
- 12) W. JELLINGHAUS Magnetische Messungen an ferromagne-
tischen Stoffen, Berlin 1952
- 13) A. EUCKEN u. M. JAKOB Der Chemie-Ingenieur, Leipzig 1933,
II, 4; Beitrag von GMELIN u. GRÜSS,
Seite 83
- 14) K. F. BONHOEFFER u. Z. phys. Chem. B 4 (1929), 113
P. HARTECK
- 15) A. FARKAS Z. phys. Chem. B 10 (1930), 419
- 16) E. CREMER Handbuch der Katalyse, Wien 1941,
Band 1, Seite 337
- 17) L. FARKAS Ergebn. exakt. Naturwiss., Bd. 12
(1933), 176
- 18) G. -M. SCHWAB Katalyse vom Standpunkt der chemischen
Kinetik, Berlin 1931, Seite 165
- 19) H. W. MELVILLE J. chem. Soc. (London) 1934, 797
- 20) W. DAVIES Philos. Mag. J. Sci. 17 (1934), 233

- 21) G. DAMKÖHLER
Der Chemie-Ingenieur, herausgegeben
von A. EUCKEN u. M. JACOB, Bd. III, 1,
Seite 359, Leipzig 1937
- 22) E. FAJANS
Z. phys. Chem. B 28 (1935), 239
- 23) H. S. TAYLOR
J. Am. chem. Soc. 53 (1931), 578
Trans-Faraday Soc. 28 (1932), 137
Trans-Faraday Soc. 42 (1946), 689
Z. Elektrochem. 53 (1949), 247
Discuss. Faraday Soc. 8 (1950), 166
Angew. Chem. 67 (1955), 435
- 25) A. COUPER u. D. D. ELEY
Discuss. Faraday Soc. 8 (1950), 172
- 26) D. A. DOWDEN u.
P. W. REYNOLDS
Discuss. Faraday Soc. 8 (1950), 184
- 27) F. FRÖLICH
Ausgewählte Probleme der Theorie des
Ferro- und Ferrimagnetismus, Berlin 1954
- 28) W. GERLACH
Z. Ver. deutsch. Ing. 90 (1948), 377
- 29) A. VAN ITTERBEEK
u. Mitarbeiter
Annal. Physique (11) 18, 136 (1943)
- 30) C. B. POST u. W. R. HAM
J. chem. Phys. 6 (1938), 598
- 31) C. WILLIAMS
Phys. Rev. 46 (1934), 1011.

Lebenslauf

Am 14. Mai 1927 wurde ich als Sohn des im Juni 1950 verstorbenen Kaufmanns Anton Kaiser und seiner Ehefrau Anna-Maria, geb. Eberle, in Augsburg geboren.

Hier besuchte ich von 1933 bis 1938 die Volksschule. Anschliessend trat ich in das Realgymnasium ein und 1940 in das Gymnasium St. Stephan über, wo ich, nach einer durch Wehrdienst bedingten Unterbrechung von 2 Jahren, 1947 das Abitur machte.

Nach $\frac{1}{2}$ -jährigem Aufbaudienst an der Universität München nahm ich dort im Sommer 1948 das Studium der Chemie auf. Im Mai 1954 legte ich die Diplom-Hauptprüfung ab und arbeitete ab April 1955 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München.

Am 14. Mai 1947 wurde bei der Land der im Jahr 1947 verstorbenen Kaufmann
Anton Kautz und seiner Ehefrau Anna Kautz geb. Bock in Augsburg geboren.
Hier geboren ist am 19. Mai 1947 der volljährige, geschäftsunfähige Sohn
des Kaufmanns Anton Kautz und seiner Ehefrau Anna Kautz geb. Bock, welcher
nachdem er am 19. Mai 1947 geboren wurde, am 19. Mai 1947 das
14. Lebensjahr vollendet hat und am 19. Mai 1947 das 14. Lebensjahr
vollendet hat.

Am 14. Mai 1947 wurde bei der Land der im Jahr 1947 verstorbenen Kaufmann
Anton Kautz und seiner Ehefrau Anna Kautz geb. Bock in Augsburg geboren.
Hier geboren ist am 19. Mai 1947 der volljährige, geschäftsunfähige Sohn
des Kaufmanns Anton Kautz und seiner Ehefrau Anna Kautz geb. Bock, welcher
nachdem er am 19. Mai 1947 geboren wurde, am 19. Mai 1947 das
14. Lebensjahr vollendet hat und am 19. Mai 1947 das 14. Lebensjahr
vollendet hat.

Am 14. Mai 1947 wurde bei der Land der im Jahr 1947 verstorbenen Kaufmann
Anton Kautz und seiner Ehefrau Anna Kautz geb. Bock in Augsburg geboren.
Hier geboren ist am 19. Mai 1947 der volljährige, geschäftsunfähige Sohn
des Kaufmanns Anton Kautz und seiner Ehefrau Anna Kautz geb. Bock, welcher
nachdem er am 19. Mai 1947 geboren wurde, am 19. Mai 1947 das
14. Lebensjahr vollendet hat und am 19. Mai 1947 das 14. Lebensjahr
vollendet hat.



